

Ю. С. ЛИПАТОВ, Т. Т. ТОДОСИЧУК, Ф. Г. ФАБУЛЯК,
Л. М. СЕРГЕЕВА

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ОЛИГОМЕРОВ НА СТЕКЛЕ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 31 I 1972)

При изучении адсорбции полимеров и олигомеров на твердых поверхностях одним из наиболее интересных вопросов, привлекающих внимание исследователей, является вопрос о структуре адсорбционного слоя. Представления о структуре адсорбционных слоев, о состоянии адсорбированных молекул на поверхности развиваются в ряде работ (¹⁻⁴). К сожалению, число экспериментальных исследований в этом направлении невелико из-за трудностей оценки конформаций цепей вблизи границы раздела (^{5, 6}). Сведений о структуре адсорбционных слоев олигомеров в литературе в настоящее время вообще нет.

В связи с этим нам представлялось интересным исследовать молекулярную подвижность в адсорбированных слоях олигомеров в зависимости от толщины слоя. Нами была изучена диэлектрическая релаксация адсорбционных слоев эпоксидной смолы (ЭД-5). При приготовлении образцов предварительно исследовали адсорбцию эпоксидной смолы из различных по термодинамической активности растворителей — диметилформамида и ацетона. Концентрацию ЭД-5 в растворах определяли методом обратного титрования эпоксидных групп (⁷). В качестве непористого адсорбента использовали тонкодисперсный стеклянный порошок со сферическими частицами диаметром 40 м. Удельную поверхность адсорбента определяли по адсорбции олеиновой кислоты и рассчитывали по размерам частиц. Адсорбция проводилась в широком диапазоне концентраций в статических условиях.

Стеклопорошок с адсорбированным полимером отделяли от раствора фильтрованием на стеклянном фильтре с последующей промывкой растворителем. Время контакта стеклопорошка с промывной жидкостью составляет несколько секунд. За это время вымывается механически захваченный полимер, десорбция практически не происходит, так как специальные опыты показали, что десорбция начинается после более длительного контакта порошка (с адсорбированным полимером) с растворителем.

Измерение диэлектрических потерь было проведено в температурном интервале от -150 до 20°C , в диапазоне частот от 500 гц до 300 кГц.

Рассмотрим вначале результаты адсорбции исследованного олигомера на стекле. Полученные изотермы адсорбции эпоксидной смолы из растворов в ацетоне и диметилформамиде на стеклосферах не достигают насыщения. Характер полученных изотерм и большие величины адсорбции позволяют говорить о том, что в данном случае образуется адсорбционный слой гораздо толще, чем монослой, что связано с адсорбцией на поверхности стекла отдельных макромолекул и их агрегатов. Структурообразование в растворах эпоксидной смолы было исследовано нами методом спектра мутности (⁸). Установлено, что размер агрегатов достигает 0,16 м и увеличивается с ростом концентрации. Исследование размеров агрегатов до и после адсорбции показало, что в процессе адсорбции агрегаты молекул переходят на твердую поверхность, что приводит к образованию

толстых адсорбционных слоев. Используя результаты адсорбционных исследований и зная удельную поверхность адсорбента, мы провели расчет толщины адсорбированного олигомера (табл. 1) Значения толщин адсорбционных слоев хорошо согласуются с полученными нами ранее величинами, когда для расчета толщины адсорбционного слоя ЭД-5 на стеклопорошке были использованы результаты реологических исследований.

На приготовленных образцах проведено исследование молекулярной подвижности в адсорбционных слоях различной толщины методом измерения диэлектрических потерь. Полученные температурные зависимости

Т а б л и ц а 1

Зависимость размера агрегатов ($\bar{r}_w$), толщины адсорбционного слоя (δ) и изменения максимума температурного смещения ($\Delta t_{\max}^{\circ}$) от концентрации эпоксидной смолы в растворе в ацетоне (а), в диметилформамиде (б)

Сравн. г на 100 мл		$\bar{r}_w$, м		δ , м		$\Delta t_{\max}(\lg \delta)$, °C	
а	б	а	б	а	б	а	б
5,20	4,72	Не обнаруж.		0,108	0,073	3,0	2,5
10,20	9,45	Не обнаруж.		0,110	0,082	4,5	5,0
19,60	20,20	0,080	0,080	0,112	0,170	9,0	8,0
40,50	40,30	0,150	0,140	0,400	0,450	10,0	9,5
62,70	60,60	0,170	0,160	0,670	0,970	8,0	9,0
81,30	80,10	0,167	0,166	1,040	1,340	6,0	5,5

сти $\lg \delta$ для эпоксидной смолы, адсорбированной на стекле из растворов различных концентраций, показывают, что процесс релаксации сегментов цепей для эпоксидной смолы с увеличением толщины адсорбционного слоя смещается в сторону высоких температур. Это обусловлено ограничением подвижности молекул, адсорбированных на поверхности. Более ясная картина изменения молекулярной подвижности в адсорбционном слое видна из зависимости температурного смещения процессов релаксации от толщины адсорбционного слоя (табл. 1). Эта зависимость обнаруживает максимум при определенной толщине граничного слоя, независимо от того, из какого растворителя протекала адсорбция. Это можно объяснить следующим образом. При адсорбции из растворов достаточно малой концентрации (толщина слоя небольшая) происходит неполное заполнение поверхности, вследствие чего небольшая часть сегментов цепей контактирует с поверхностью и к тому же свобода движения остальных микроцепей большая. Это приводит к тому, что молекулярная подвижность в тонком поверхностном слое больше, чем в более толстых граничных слоях. Адсорбция из более концентрированных растворов способствует более полному заполнению поверхности адсорбента, что приводит к увеличению контактов сегментов с поверхностью и ограничению подвижности адсорбированных агрегатов вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое. При адсорбции из очень концентрированных растворов увеличиваются адсорбция и толщина адсорбционного слоя, а также относительное увеличение подвижности макроцепей в граничном слое. Это, очевидно, связано с тем, что при адсорбции из очень концентрированных растворов происходит переход на поверхность более крупных агрегатов, взаимодействующих с поверхностью меньшим числом активных групп, чем в случае адсорбции из менее концентрированных растворов. Кроме того, уменьшается возможность взаимодействия агрегат-агрегат, что также приводит к относительному увеличению молекулярной подвижности в адсорбционном слое.

Таким образом, проведенные исследования отчетливо показали, что молекулярная подвижность в адсорбционном слое немонотонно изменяется с толщиной слоя. Это обусловлено сложным изменением структуры адсорбционного слоя в зависимости от того, из раствора какой концентрации ведется адсорбция. Качество растворителя в исследованном случае практически не влияет на структуру образующихся адсорбционных слоев.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
20 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. A. Marzio, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., **43**, 539 (1965). ² B. I. Fontana, J. Phys. Chem., **67**, 2960 (1963). ³ A. Silberberg, J. Phys. Chem., **66**, 1872 (1962). ⁴ R. R. Stromberg, D. I. Tutas, E. Passaglia, J. Phys. Chem., **69**, 3955 (1965). ⁵ B. Fontana, G. Thomas, J. Phys. Chem., **65**, 480 (1961). ⁶ F. Rowland, R. Bulas, Ind. and Eng. Chem., **57**, 46 (1965). ⁷ И. Шайбер, Химия и технология искусственных смол, 1949. ⁸ В. И. Клепин, Н. К. Колниболотчук, Сборн. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966.