

основания предполагать наличие некоторого взаимодействия между полимером и наполнителем, что может свидетельствовать об образовании интеркалированной структуры ПКМ.

С другой стороны, наблюдаемый рост физико-механических показателей не столь значителен, чтобы говорить о достижении наиболее совершенной структуры композиционного материала с полностью эксфолированными частицами наполнителя. Безусловно, достичь этого эффекта достаточно сложно. Скорее всего, данную проблему следует решать путем дальнейшего модифицирования самого нанонаполнителя (поиск бо-

лее селективных модификаторов-ПАВ), модификацией самого полимера (улучшение взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей) и оптимизацией технологических параметров получения композиционного материала, способствующих лучшему распределению наполнителя в полимерной матрице.

#### Литература

1. Plastics Additive Handbook, Ed. by H.Zweifel. 5th Ed. Hanser Publisher, Munich (2001), p.
2. Alexandre M., Dubois P. Mater. Sci. Engng. R, 2000, v. 28, p. 1.

УДК 541.6

### Формирование граничных слоёв в стеклопластиках на основе эпоксидных смол

*А.Н. ТРОФИМОВ, В.С. КОПЫТИН, В.М. КОМАРОВ, Г.А. СИМАКОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ*

Московская государственная академия тонкой химической технологии

Изучена адсорбция эпоксидного олигомера ЭД-20 на поверхности стекла. Сравнение экспериментальных результатов с рассчитанными на основе теоретической модели характеристиками адсорбционного слоя свидетельствует, что адсорбция в исследованной системе является полимолекулярной.

*Ключевые слова:* адсорбция, олигомер, поверхность, макромолекула, модель

#### Formation of boundary layers in glass-reinforced plastics in terms of epoxy resins

*A.N.TROFIMOV, V.S.KOPYTIN, V.M.KOMAROV, G.A.SIMAKOVA, I.D.SIMONOV-EMELJANOV*

Adsorption of epoxy oligomer ED-20 on the glass surface have investigated. Comparison experimental and calculated on basis Landau-Lifshits theoretical model results indicated that adsorption in studied system was polymolecular.

*Keywords:* adsorption, oligomer, surface, macromolecule, model

Создание новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) непосредственно связано с использованием гетерогенных, гетерофазных полимерных систем. Действительно, большая часть современных ПКМ армированных и наполненных стеклопластиков являются гетерогенными системами с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз. Термодинамические свойства исходных фаз определяют начальный этап взаимодействия в наполненных гетерогенных системах – адсорбцию, смачивание и растекание полимерного связующего по поверхности наполнителя. Формирование границы раздела фаз определяется как неравновесной термодинамикой взаимодействующих поверхностей, так и кинетикой процесса, связанной с пропиткой полимерами наполненных и армированных систем [1-4].

Процессы адсорбции играют существенную роль не только в комплексе конечных физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов, но и в технологических процессах формирования ПКМ при его переработке или синтезе.

Центральным вопросом этой проблемы является адсорбция полимеров на твердых поверхностях и формирование границы раздела фаз.

Совместная работа полимерной матрицы и армирующих элементов структуры в стеклопластиках обеспечивается наличием границы раздела фаз. Адсорбция полимеров на поверхности твердого тела (стекловолкна) определяет особенности структуры граничного слоя, плотность упаковки и расположение макромолекул в граничных слоях, а также молекулярную подвижность

цепей, их релаксационные и другие свойства. Результирующим свойством, зависящим от многих переменных, является адгезия и адгезионная прочность на границе раздела фаз. Однако, адгезионное взаимодействие на границе раздела полимер - твердое тело в первую очередь зависит от адсорбционного взаимодействия.

Адсорбционная теория адгезии [1], связывающая адгезию с действием межмолекулярных сил на границе раздела, т.е. с адсорбцией является наиболее приоритетной в настоящее время. Обладая рядом ограничений, присущих любой теории, с физической точки зрения адсорбционная теория является наиболее обоснованной. Однако ее развитие тормозится вследствие отсутствия полной информации с одной стороны о строении адсорбированных макромолекул, их расположении на твердых поверхностях, взаимодействии и образовании связей, а с другой о структуре и строении твердой поверхности, расположении на ней активных центров и распределении их по энергиям [3, 4].

В настоящей работе исследовали адсорбцию на границе раздела эпоксидный олигомер – твердое тело (стекло) и на основе теоретических положений адсорбционной теории рассчитывали параметры граничных слоев, геометрические размеры адсорбированных молекул и площадь, занимаемую макромолекулой в адсорбционном слое.

В качестве объектов использовали:

- эпоксидиановую смолу ЭД-20 на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана [5] с содержанием фракций: 1-ая фракция – 82%, 2-ая фракция – 16,4% и 3 фракция – 2,5%;
- адсорбента – отоженные при 600°C для полного удаления замазливателя стеклянные микросферы из бесщелочного немодифицированного стекла диаметром 126 мкм и истинной плотностью – 2,4 г/см<sup>3</sup>;
- растворителя – гептан с плотностью 0,67г/см<sup>3</sup>.

Гранулометрический состав стеклянных микросфер определяли стандартным методом ситового анализа и седиментации, а удельную поверхность рассчитывали по известным формулам.

Для определения количества адсорбированного олигомера использовали связь между избыточным количеством вещества, приходящимся на единицу поверхности – адсорбцией ( $\Gamma$  моль/см<sup>2</sup>) - и способностью вещества снижать поверхностное натяжение растворов, описываемое уравнением Гиббса [7]:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc},$$

где  $c$  – концентрация, моль/л;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $d\sigma/dc$  – поверхностная активность.

Поверхностное натяжение растворов эпоксидной смолы разной концентрации определяли стагагмометрическим методом.

Для определения размеров макромолекул использовали турбидиметрический метод [8].

Из экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от концентрации растворов (рис.1) до и после адсорбции по известным методикам [8] были рассчитаны значения адсорбции из растворов ЭД-20 на стеклянных микросферах при различных концентрациях и определены основные характеристики граничного слоя: - максимальное значение адсорбции,  $\Gamma_{\text{макс}}$ ; - площадь, занимаемая молекулой в предельно насыщенном слое,  $S_{\text{мол}}$ ; - толщину адсорбционного слоя,  $\delta$ .

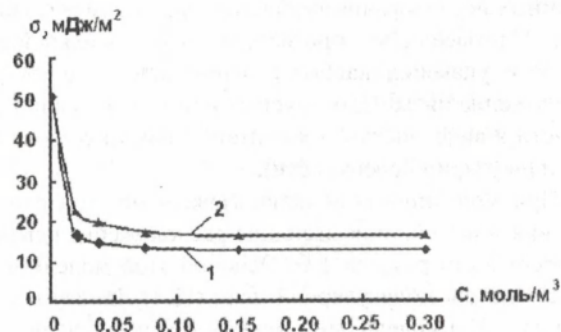


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 - до адсорбции; 2 - после адсорбции.

На рис.2 приведена изотерма адсорбции. Видно, что имеется 3 участка.

- первый участок (до  $C = 0,1$ ) отражает мономолекулярную адсорбцию;
- второй – образование полимолекулярной адсорбции, при этом в интервале концентраций 0,1–0,15 количество адсорбированного вещества  $A$  не зависит от концентрации, что можно объяснить замещением на поверхности макромолекул с меньшей молекулярной массой на цепные молекулы с большей молекулярной массой;
- третий - ( $C = 0,5$ ) – насыщение адсорбционного слоя.

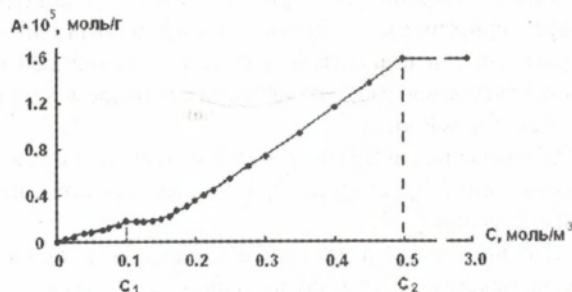


Рис. 2. Изотерма адсорбции для системы гептан + ЭД-20 + стеклянные микросферы.

Постоянное значение адсорбции –  $A_{\text{max}}$ , достигается при концентрации раствора равного 0,5 моль/м<sup>3</sup>. Рассчитанные по экспериментальным данным площадь

молекулы эпоксидной смолы ( $S_{\text{мол}}$ ), занимаемая ею в адсорбционно-насыщенном слое, и толщина поверхностного слоя ( $\delta$ ) равны, соответственно:

$$s_{\text{мол}} = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \approx 120 \text{ \AA}^2 \text{ и } \delta = 3,18 \cdot 10^{-8} \text{ м} \approx 32 \text{ нм.}$$

Для оценки плотности упаковки адсорбированных макромолекул на поверхности стекла и степени ее заполнения было проведено теоретическое моделирование адсорбции.

Априорные оценки адсорбции эпоксидных олигомеров проводили при следующих основных постулатах:

1. Макромолекула ЭС по форме представляет собой сфероцилиндр [9]

2. Расчёты проведены для фракции олигомера ЭД-20 содержащего 3 повторяющиеся единицы, с расстоянием между концами цепи  $r = 85,3 \text{ \AA}$ , полученной из данных исследования турбидиметрическим методом.

3. Учитывали, что при максимально возможной плотности упаковки наиболее вероятным является расположение низкомолекулярных олигомеров на поверхности в виде "щётки" (ориентация макромолекул перпендикулярно поверхности).

При моделировании использовали основные положения моделей, описывающие расположение цепей на поверхности раздела фаз. Основой этой модели является модель молекулярной цепи (ЦМ) Ландау и Лифшица [10] и модель олигомерной молекулы на поверхности раздела фаз [11]. Макромолекулу рассматривали как непрерывную однородную флуктуирующую гибкую нить с контурной длиной  $L$ , помещённую на поверхность раздела твердое тело-раствор полимера. Предполагали, что поверхность раздела представляет собой математическую поверхность нулевой толщины.

Химическое строение цепи определили, как и в модели Ландау и Лифшица, параметром жёсткости ( $a$ ), характеризующим сопротивление макромолекулы изгибу и равным изменению удельной энергии Гиббса изгиба на квадрат кривизны нити, в виде которой рассматривается ЦМ. Так как цепь однородна (состоит из одного вида конформеров), параметр  $a$  постоянен вдоль длины цепи. Влияние растворителя на конформационные характеристики макромолекулы моделировали локальными силами взаимодействия её с окружающей средой, непрерывно распределёнными с плотностью  $p$  вдоль молекулярной нити.

Максимальный диаметр макромолекулы эпоксидаановой смолы ЭД-20 (рис.3) рассчитали для степени полимеризации  $n = 3$ .

В основе расчёта лежат представления о жёсткости цепи макромолекул и об их наиболее вероятном состоянии в разбавленном растворе. Вследствие того, что экспериментально адсорбцию изучали в плохом растворителе (гептан), параметр взаимодействия макромолекулы с растворителем можно считать малой величиной, и для априорной оценки параметров

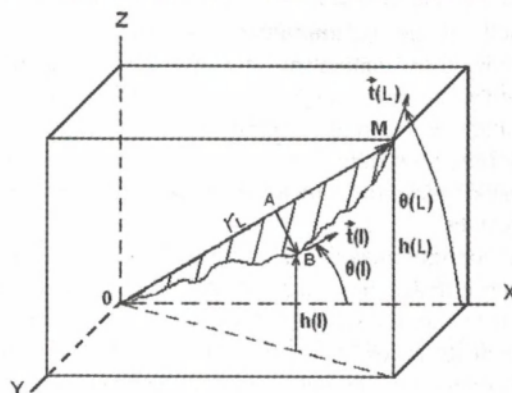


Рис. 3. Модель ЦМКД.

сфероцилиндра использовали модель изолированной цепи Ландау и Лифшица. Вследствие отсутствия литературных данных о характеристических размерах, например, величины сегмента Куна ( $A_{\text{св}}$ ) для эпоксидных олигомеров использовали значение параметра жёсткости наиболее близкого по строению аналога - поли-(мета)-фениленизофталамида, для которого  $a = 21 \text{ кДж/моль}$  повторяющихся мономерных единиц. Для расчёта максимального диаметра макромолекулы ( $D_{\text{макс}}$ ), представим её на поверхности раздела двух фаз в следующем виде (рис. 3).

Ниже приведены основные формулы, используемые для расчёта  $D_{\text{макс}}$

$$h(l) = \int_0^l \sin \theta(l) dl$$

$$h(L) = \int_0^L \sin \theta(l) dl$$

$$AB = \frac{\left( \int_0^L \sin \theta(l) dl - \int_0^l \sin \theta(l) dl \right) \cdot \int_0^l \sin \theta(l) dl}{\int_0^L \sin \theta(l) dl} = G(\theta, l)$$

Здесь  $\theta(l)$  – угол между касательными к нити, в виде которых представляется цепь в точках 0 ( $t(0)$ ) и B ( $t(l)$ ),  $h(l)$  и  $h(L)$  – расстояние от точек касания B и M до плоскости XOY,  $l$  и  $L$  – длина участка цепи от начала координат до точек B и M.

Максимальное значение AB определяется поиском экстремума функционала  $G(\theta, l)$ .

Решение этой вариационной задачи позволило определить максимальное значение AB и, следовательно, максимальный диаметр макромолекулы ЭД-20, равный –  $D_{\text{макс}} = 2AB = 8,7 \text{ \AA}$  и рассчитать площадь поперечного сечения сфероцилиндра –  $59,4 \text{ \AA}^2$ .

Для полностью вытянутой цепи макромолекулы ее контурная длина  $L$ , исходя из расчёта по длинам связей, составляет  $\approx 100 \text{ \AA}$ . Эксперименты дают значение

длины – 85,3 Å, что свидетельствует о достаточно хорошем совпадении теории с экспериментальными данными и о том, что форма короткой цепи олигомера ЭД-20 несколько отличается от формы жёсткого сферо-цилиндра.

Таким образом, сфероцилиндр для эпоксицианового олигомера ЭД-20 имеет размер диаметра 8,7 Å и длину 85,3 Å. Это позволяет рассчитать максимально возможное заполнение твердой поверхности стекла макромолекулами ЭД-20 при гексагональной ( $\varphi_m = 0,906$ ) или кубической ( $\varphi_m = 0,785$ ) упаковке сфероцилиндров в объеме граничного слоя.

Рассчитанное значение адсорбции  $\Gamma_{\text{расч}}$  равно –  $9,36 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup> и при кубической –  $8,12 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>. Экспериментальное значение максимальной адсорбции составляет  $4,2 \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup>, что в 3–5 раз больше рас-четного значения.

Это свидетельствует о том, что адсорбция в данной системе полимолекулярная и адсорбционный слой состоит, по крайней мере, из 3–4 монослоёв, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис.2).

Толщина адсорбционного слоя (32 нм) хорошо коррелирует с длиной макромолекулы, равной 85 Å с учетом полимолекулярной адсорбции - 3 монослоя, а адсорбционная площадь сфероцилиндра с учетом диаметра составляет  $59,4 \text{Å}^2$ , что в 2 раза меньше экспериментальной для макромолекулы ( $120 \text{Å}^2$ ). Это можно объяснить тем, что теоретические результаты получены для наиболее плотной упаковки, когда предполагали, что на поверхности адсорбированные макромолекулы располагались в виде "щетки", тогда как экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что макромолекула может закрепляться двумя концами, и ориентации цепей параллельно относительно поверхности.

Из полученных данных можно рассчитать долю твердой поверхности, которую занимают адсорбированные макромолекулы. Она в нашем случае составляет не более 30% при плотной упаковке молекул в адсорбционном слое. С увеличением заполнения поверхности молекулами эпоксидного олигомера должно возрастать число связей с поверхностью наполнителя, а, следовательно, адгезия и адгезионная прочность ПКМ. Известно [1], что зависимость адгезионной прочности от количества связей на поверхности описывается кривой с максимумом, так как с увеличением числа связей возрастают напряжения на границе раздела фаз, снижающие прочностные характеристики ПКМ.

Таким образом, для создания высокопрочных стеклопластиков на основе эпоксидных олигомеров необходимо увеличивать долю твердой поверхности, приходящуюся на адсорбированные макромолекулы, до ее

оптимума или увеличивать количество высокоэнергетических адсорбционных центров и соответственно таких связей.

В первом случае этого можно достичь путем регулирования молекулярно-массового распределения олигомера и кинетикой адсорбции, а во втором активацией твердой поверхности и регулированием распределения активных центров или изменением ее химического состава.

Оптимум достигается только при определенных условиях, как со стороны количества, так и природы связей. Наличие большого количества высокоэнергетических связей также приводит к росту остаточных напряжений на границе раздела фаз и снижению адгезионной прочности и прочности ПКМ в целом.

Использование теоретических моделей при изучении поверхностных явлений в макромолекулярных системах позволяет давать априорные оценки поведения цепных молекул в граничном слое и возможных способах управления процессами, происходящими на границах раздела в полимерных композитах с целью создания ПКМ с комплексом требуемых свойств.

### Литература

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. - М.: Химия, 1974.-392 с.
2. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в полимерах. - В кн.: Поверхностные явления в полимерах.- Киев: Наук.думка., 1971., с. 3-4
3. Адсорбция полимеров / Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. - Киев: Наук. думка, 1972. -
4. Межфазные явления в полимерах / Липатов Ю.С. - Киев: Наук. думка, 1980. - 260
5. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции; Отв. ред. Греков А.П. / Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К. ? АН УССР. - Киев: Наук. думка, 1990. - 200с.
6. Механика армированных полимеров / Рабинович А.Л. - М.: Наука, 1966. - 252 с.
7. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. - М.: Химия., 1982.- 200 с.
8. Щукин Е.Д., Перцов А.В, Амелина Е.А. Коллоидная химия: М. Высшая школа, 2006. - 444 с.
9. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. - Л.: Наука, 1986. -380с.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, ч. 1. - М.: Наука, 1976. - 576с.
11. Комаров В.М. Направленное регулирование свойств олигомеров и композиций на их основе с помощью системного анализа конформационных характеристик макромолекул и дисперсности наполнителя. Дисс. докт. физ.-мат. наук. М.: МИТХТ, 2004.