

АДСОРБЦИЯ ЭПОКСИДИАНОВОГО ОЛИГОМЕРА ЭД-20 И СТРОЕНИЕ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ НА СТЕКЛЯННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

*А.Н. Трофимов, аспирант, О.Ю. Брыксина, студент, *В.М. Комаров, профессор, *В.С. Копытин, старший преподаватель, **Г.А. Симакова, профессор, И.Д. Симонов-Емельянов, профессор*

кафедра Химии и технологии переработки пластических масс и полимерных композитов

**кафедра Информационных технологий*

***кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: komarov@mitht.ru

Изучена адсорбция эпоксидно-дианового олигомера ЭД-20 на поверхности стекла. Проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с рассчитанными на основе теоретической модели характеристиками адсорбционного слоя. Анализ полученных результатов о заполнении поверхности адсорбента свидетельствует о том, что адсорбция в исследованной системе является полимолекулярной.

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.

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

Key words: adsorption, oligomer, surface, interfacial, model, molecular

Одним из важнейших разделов физической и коллоидной химии полимеров в настоящее время является физико-химия поверхностных явлений в полимерах. Это обусловлено тем, что создание новых полимерных материалов непосредственно связано с использованием гетерогенных полимерных систем. Действительно, большая часть современных полимерных материалов (армированные и наполненные пластики, усиленные резины, лакокрасочные покрытия, клеи и др.) является гетерогенными системами с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз. Термодинамические свойства поверхностей раздела фаз определяют начальный этап адгезионного взаимодействия в наполненных гетерогенных системах — адсорбцию, смачивание и растекание полимерного связующего по поверхности наполнителя, формирование границы раздела фаз, пропитку полимерами наполненных и армированных систем [1–4].

Вследствие этого поверхностные явления в полимерах и материалах на их основе играют существенную роль во всем комплексе их свойств, и, прежде всего, в структурно-механических свойствах, а исследование особенностей поведения макромолекул на границе раздела фаз является одной из важнейших задач с точки зрения химической технологии.

Изучение поверхностных явлений вклю-

чает такие важные для техники вопросы, как адгезию полимеров к твердым поверхностям, структуру и свойства монослоев, структурно-механические свойства граничных слоев полимеров, находящихся в контакте с твердыми телами, и многие другие. Однако все эти вопросы тесно связаны с одним, центральным, вопросом всей проблемы — адсорбцией полимеров на твердых поверхностях и формированием границы раздела фаз.

Действительно, адгезионное взаимодействие на границе раздела полимер — твердое тело есть, прежде всего, адсорбционное взаимодействие между двумя телами. Адсорбция полимеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, характер упаковки макромолекул в граничных слоях, а отсюда — молекулярную подвижность цепей и их релаксационные и другие свойства. Процессы адсорбции играют существенную роль не только в комплексе конечных физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов, но и в ходе формирования полимерного материала, при его переработке или синтезе в тех случаях, когда эти процессы протекают в присутствии твердых тел иной природы — наполнителей, катализаторов, пигментов, на поверхности металлов, стекла и др. Отсюда вытекает важная роль исследования процессов адсорбции полимеров на твердых поверх-

ностях в большинстве технологических процессов.

Несмотря на то, что процессам адгезии в мировой научной литературе посвящено очень большое число работ, истинный механизм адгезии с молекулярной точки зрения изучен еще недостаточно. Существующие и развивающиеся теории адгезии имеют ряд существенных ограничений. Электрическая теория адгезии [1] рассматривает электрические явления, возникающие при отслаивании адгезива от подложки, но не объясняет и не может объяснить самой адгезии, ибо электрические явления возникают в процессе расслоения, а адгезия нас интересует в условиях, когда адгезионная связь не нарушена. Диффузионная теория адгезии [1] применима практически только для случая адгезии полимеров друг к другу. Адсорбционная теория адгезии [2], связывающая адгезию с действием межмолекулярных сил на границе раздела, т. е. с адсорбцией, является наиболее прогрессивной в настоящее время. Обладая рядом ограничений, присущих любой теории, с физической точки зрения адсорбционная теория является наиболее обоснованной. В частности, представления о возникновении двойного электрического слоя при контакте разнородных поверхностей также есть результат адсорбции и ориентации полярных групп макромолекул на поверхности, т. е. эти представления укладываются в рамки адсорбционной теории [1]. Однако развитие этой теории тормозится вследствие недостаточной разработанности теории адсорбции макромолекул на твердых поверхностях.

В настоящей работе исследовали адсорбцию на границе раздела олигомер – твердое тело.

В качестве объектов исследования использовались эпоксидиановая смола ЭД-20 на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана [5]; в качестве адсорбента – полые отоженные при 600 °С для полного удаления замасливателя стеклянные микросферы из бесщелочного немодифицированного стекла (средний диаметр 126 мкм, плотность насыпная – 0.1741 г/см³, плотность истинная – 0.3165 г/см³).

Гранулометрический состав и удельную поверхность стеклянных микросфер определяли стандартным методом ситового анализа.

Для определения количества адсорбированного олигомера использовали связь между избыточным количеством вещества, приходящимся на единицу поверхности, – адсорбцией Γ моль/см² – и способностью вещества снижать поверхностное натяжение у

разбавленных 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; σ – поверхностное натяжение, $d\sigma/dc$ – поверхностная активность.

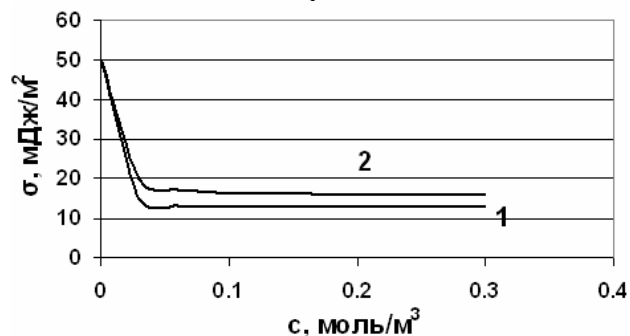


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – до адсорбции; 2 – после адсорбции.

Из экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от концентрации (рис. 1) до и после адсорбции рассчитаны значения адсорбции из растворов ЭД-20 в гептане на стеклянных микросферах при различных концентрациях и определены характеристики поверхностного слоя:

- максимальное значение адсорбции, $\Gamma_{\text{макс}}$;
- площадь, занимаемая молекулой в предельно насыщенном слое, $S_{\text{мол}}$;
- толщина адсорбционного слоя, δ .

Для измерения поверхностного натяжения использовался сталагмометрический метод.

Изотерма адсорбции представлена на рис. 2. Видно, что она имеет S – образный характер с точками перегиба при концентрациях $c_1 \sim 0.1$ и $c_2 \sim 0.5$ моль/м³. На участке до c_1 происходит образование мономолекулярного слоя, на следующем участке изотермы до концентрации c_2 – образуется полимолекулярный адсорбционный слой. При дальнейшем увеличении концентрации свыше c_2 количество адсорбированных макромолекул остается постоянным равным $A_{\text{макс}}$. Полученные из экспериментальных данных площадь молекулы ЭС ($S_{\text{мол}}$), занимаемая ею в адсорбционно-насыщенном слое, и толщина поверхностного слоя (δ) равны, соответственно:

$$S_{\text{мол}} = 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2;$$

$$\delta = 3.18 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Рассчитана теоретическая величина адсорбции для наиболее плотной гексагональной упаковки макромолекул ЭД-20 на поверхности стекла. Для макромолекул эпок-

сидной смолы полагали, что они имеют форму сфероцилиндра [8]. При расчетах были использованы экспериментальные значения размеров молекулы ЭС, полученные турбидиметрическим методом – 85.3 Å.

Для оценки плотности упаковки адсорбированных макромолекул на поверхности было проведено теоретическое моделирование адсорбции.

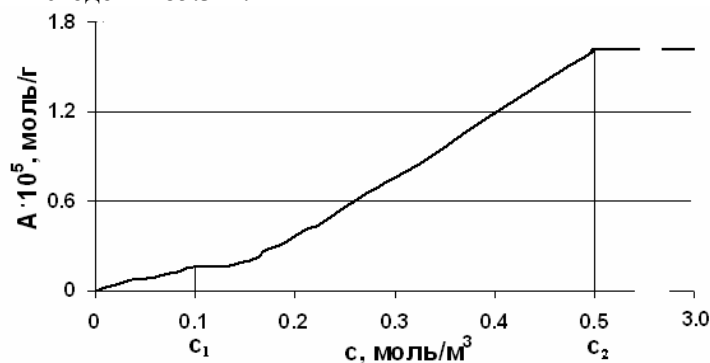


Рис. 2. Изотерма адсорбции для системы гептан + ЭД-20 + стеклянные микросферы.

Априорные оценки адсорбции эпоксидных олигомеров проводили при следующих предположениях:

1. Макромолекула по форме представляет собой сфероцилиндр.
2. Расчёты проведены для олигомера ЭД-20, содержащего 3 повторяющиеся единицы ($r = 85.3$ Å).
3. Учитывали, что при максимальной 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 ЦМ Ландау и Лифшица [9] и модель олигомерной молекулы в растворителе [10].

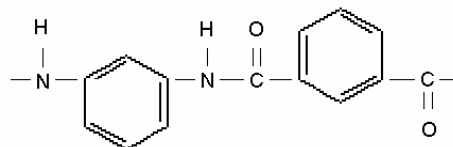


Рис. 3 Поли-(мета)-фениленизофталамид.

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, о характере взаимодействия которой с цепной молекулой (ЦМ) не делалось никаких предположений.

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 ρ вдоль молекулярной нити.

Согласно литературным данным для ЭД-20 наиболее вероятная степень полимеризации $n = 3$.

Максимальный диаметр макромолекулы эпоксидиановой смолы ЭД-20 ($D_{\max}$, рис. 4) 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 сфероцилиндра использовали модель изолированной цепи Ландау и Лифшица. Из-за отсутствия литературных данных о характеристических размерах, например, величины сегмента Куна ($A_{\text{св}}$) для эпоксидных олигомеров, использовали значение параметра жесткости наиболее близкого по строению аналога – поли-(мета)-фениленизофталамида, структурная формула которого представлена

на рис. 3, для которого $a = 21$ кДж/моль повторяющихся мономерных единиц.

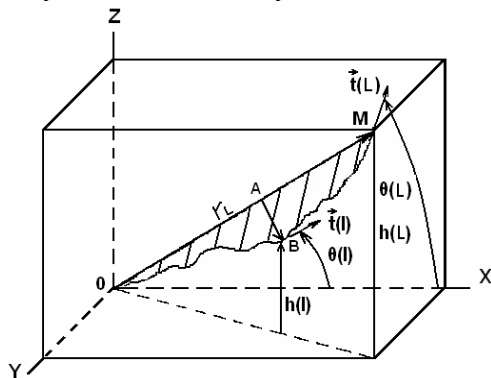


Рис. 4. Модель макромолекулы.

Для расчёта максимального диаметра макромолекулы, $D_{\text{макс}}$, представим её на поверхности раздела двух фаз (рис. 4).

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 X_0Y , 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 позволяет

определить максимальное значение AB и, следовательно, максимальный диаметр макромолекулы, $D_{\text{макс}} = 2AB$.

Решение этой вариационной задачи дает значение максимального диаметра макромолекулы смолы ЭД-20 $D_{\text{макс}} = 8.7$ Å.

Для полностью вытянутой цепи макромолекулы ее длина L , исходя из расчёта длин связей, составляет ≈ 100 Å. Экспериментальные данные дают значение 85.3 Å, что свидетельствует о том, что форма достаточно короткой цепи олигомера ЭД-20 несколько отличается от формы жёсткого стержня.

Таким образом, сфероцилиндр для эпоксицианового олигомера ЭД-20 имеет размер диаметра 8.7 Å и длину 85.3 Å. Это позволяет рассчитать максимально возможную адсорбцию макромолекул при гексагональной ($\phi_m = 0.906$) или кубической ($\phi_m = 0.785$) упаковке цилиндров.

Рассчитанная адсорбция $\Gamma_{\text{расч}}$ равна $9.36 \cdot 10^{-5}$ моль/м² и при кубической $8.12 \cdot 10^{-5}$ моль/м². Экспериментальное значение максимальной адсорбции составляло $4.2 \cdot 10^{-4}$ моль/м², что в 4-5 раз более расчетного значения.

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

Таким образом, использование теоретических моделей при изучении поверхностных явлений в макромолекулярных системах позволяет давать априорные оценки поведения цепных молекул в поверхностном слое и возможных способах управления процессами, происходящими на границах раздела в полимерных композитах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1974. – 392 с.
2. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в полимерах / П. А. Ребиндер // Поверхностные явления в полимерах. – Киев, 1971. – С. 3–4.
3. Липатов, Ю. С. Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. – Киев : Наук. думка, 1972. – 214 с.
4. Липатов, Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов. – Киев : Наук. думка, 1980. – 260 с.
5. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. /Отв. ред. А. П. Греков, Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. Пактер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
6. Рабинович, А. Л. Механика армированных полимеров / А. Л. Рабинович. – М. : Наука, 1966. – 252 с.
7. Пугачевич, П. П. Поверхностные явления в полимерах / П. П. Пугачевич, Э. М. Бегляров, И. А. Лавыгин. – М. : Химия, 1982. – 200 с.
8. Цветков, В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы / В. Н. Цветков. – Л. : Наука, 1986. – 380 с.
9. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч. 1. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – 576 с.
10. Комаров, В. М. Направленное регулирование свойств олигомеров и композиций на их основе с помощью системного анализа конформационных характеристик макромолекул и дисперсности наполнителя : дис... докт. физ.-мат. наук : 02.00.04 : защищена 15.12.04 : утв. 08.04.05 / Комаров Владимир Михайлович. – М., 2004. – 210 с.