

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ АКТИВИРОВАННОЙ БАЗАЛЬТОВОЙ ЧЕШУИ

Показано, что в процессе формирования топологической структуры композиционного полимерного материала в присутствии АБЧ происходит химическое взаимодействие между поверхностью АБЧ и реакционноспособными функциональными группами полимерной матрицы, которые устраняют формирование дефектов в адгезионном слое, что в целом повышает прочность композиционного полимерного материала.

Ведущие зарубежные фирмы разрабатывают составы композиционных полимерных материалов (КПМ) для антикоррозионных толсто пленочных покрытий барьерного типа, которые являются многокомпонентными системами, состоящими из полимеризуемых материалов-связующих и пластинчатых наполнителей-чешуек из стекла, слюды и др. Эффективность влияния наполнителя на защитные свойства таких покрытий в значительной степени обусловлена процессами, протекающими при взаимодействии полимерной матрицы с поверхностью наполнителя.

Как показывает анализ литературы, наполнитель в одних случаях может разрыхлять структуру, в результате чего уменьшается плотность полимера в граничном слое, в других — наблюдается увеличение плотности вблизи твердой поверхности [1].

Нами разработан новый наполнитель — активированные базальтовые чешуйки (АБЧ) [2, 3], отличительной особенностью которых от аналога (стеклянных чешуек) является наличие на поверхности координационно-ненасыщенных атомов металлов [4, 5].

Цель настоящей работы — изучение физико-химического взаимодействия АБЧ с полимерной матрицей. Исследования проведены с полимеризуемым материалом, разработанным нами на основе производных метакриловой кислоты [6—9]. В состав полимеризуемого материала входит метилметакрилат (ММА) (ГОСТ 20370-74), полибутилметакрилат (ПБМА) (ТУ 6-01-358-75), перхлорвинил (ПХВ) марки "ПСХ-ЛС (ОСТ 6-01-37-88)", полиизоцианат (ПИЦ) марки "Д (ТУ 113-03-29-6-84)". Отверждение связующего проводили с помощью редокс-системы диметиланилин (ДМА) (ГОСТ 14888-78)—пероксид бензоила (ПБ) (ГОСТ 2168-83). Полимеризуемую композицию готовили растворением ПБМА и ПХВ в ММА. К полученному раствору добавляли навеску чешуйчатого наполнителя АБЧ в количестве 20, 40 и 70 % (мас.), ПИЦ и редокс-систему, тщательно перемешивали и изготавливали образцы для исследований в соответствии с методикой [10]. Изучение взаимодействия АБЧ и полимерной матрицы проводили на модельных образцах на спектрофотометре "UR-20" методом, описанным в [10, 11].

Спектр на незаполимеризованном ненаполненном образце полимерной матрицы (рис. 1) показывает, что интенсивная полоса с максимумом при 1735 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$, полосы в спектральном диапазоне $1460\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ — нормальным колебаниям C—C бензольного кольца. Колебания ароматических C—H групп проявляются полосами поглощения 715 и 755 см^{-1} , что, согласно [10], соответствует однозамещенному бензольному кольцу и характерно для исходных компонентов полимеризуемой системы, содержащих ароматические звенья. Полосы в области $1000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ относятся к поглощению колебаниями связей эфирного типа. Полоса поглощения с максимумом при 2275 см^{-1} однозначно интерпретируется как проявление валентных колебаний изоцианатных групп $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$ [12]. Поглощение в области $2700\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ вызвано колебаниями —CH , —CH_2 и —CH_3 групп, а широкая диффузная полоса поглощения с максимумом примерно при 3400 см^{-1} может быть обусловлена валентными колебаниями гидроксильной группы, влагой, адсорбированной в КВг-таблетке при ее изготовлении, различного типа внутримолекулярными водородными связями, а также колебаниями аминной группы [13].

В результате полимеризации (см. рис. 1, спектр 2, полученный от того же образца после двухнедельного отверждения) интенсивность практически всех полос поглощения несколько уменьшилась, особенно это заметно в области проявления колебаний изоцианатных групп (2275 см^{-1}). Это обусловлено тем, что в процессе полимеризации амплитуда колебаний отдельных атомов и групп атомов уменьшается, вызывая понижение интенсивности полос поглощения несмотря на то, что общее количество поглощающих связей не изменяется [14]. Новые полосы поглощения после отверждения ненаполненной полимеризующей системы не обнаружены.

Для интерпретации изменений в спектрах в присутствии АБЧ использован метод внутреннего стандарта, для которого выбрана полоса поглощения с максимумом при 1520 см^{-1} , обусловленная нормальными C—C колебаниями бензольного

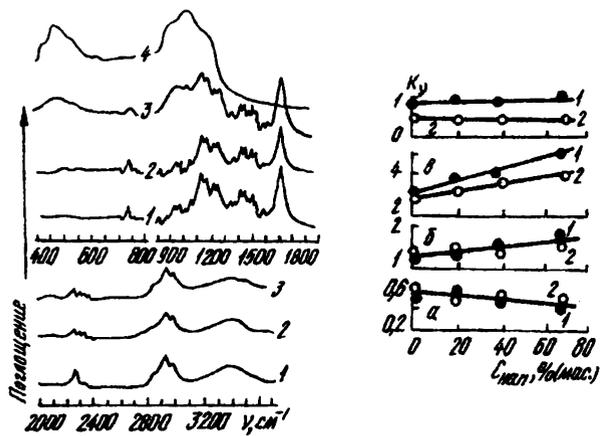


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения незаполимеризованной (1) и отвержденной (2) ненаполненной матрицы, отвержденной композиции с 40 %-м наполнением АБЧ (3) и порошка АБЧ (4).

Рис. 2. Зависимость K_ν от степени наполнения для ν (C—H) бензольного кольца (755 см^{-1}) (а), ν (C—H) (2955 см^{-1}) (б), ν (C=O) (1735 см^{-1}) (в), изоцианатных групп —N=C=O (2275 см^{-1}) (г): 1 — образцы неотвержденные, 2 — после отверждения.

кольца, наименее подверженными воздействию со стороны окружения. С этой целью на всех спектрах проводили базисную линию и сравнивали отношения K_ν оптических плотностей анализируемой полосы к оптической плотности полосы 1520 см^{-1} , D_{1520} .

Зависимость K_ν для ряда основных функциональных групп от степени наполнения полимерной матрицы дисперсным порошком АБЧ (рис. 2) показала, что для полосы поглощения 755 см^{-1} , обусловленной деформационными колебаниями однозамещенных бензольных колец, наблюдается некоторое понижение интенсивности с увеличением степени наполнения. Характер зависимости не изменился после окончательного отверждения. Так как в спектрах не обнаружены новые полосы поглощения, то нет оснований предполагать, что число ароматических однозамещенных звеньев уменьшилось за счет появления новых заместителей в бензольном кольце.

Для полос поглощения связей C—H метильных групп (2955 см^{-1}) наблюдается (рис. 2, б) аналогичное поведение, но с тенденцией к увеличению. Поскольку форма спектральной кривой в области их проявления ($2700\text{—}3100\text{ см}^{-1}$) не претерпела никаких изменений по мере увеличения степени наполнения и с течением времени, нет оснований предполагать возможность увеличения их количества в образцах.

В обоих рассмотренных случаях изменение интенсивностей, по-видимому, связано с изменением электронной плотности бензольного кольца, обус-

ловленным возникновением сильного адсорбционного взаимодействия полимерных цепей с высокодисперсным наполнителем АБЧ, содержащим большое количество немостикового кислорода [15].

Для карбонильных и изоцианатных групп наблюдается иная закономерность зависимости поглощения от концентрации АБЧ (см. рис. 2, в, г). Так, абсолютная интенсивность полосы 1735 см^{-1} (—C=O) по мере увеличения степени наполнения полимерной матрицы порошком АБЧ непрерывно растет и при 70 % (мас.) наполнения увеличивается почти на 46 % по сравнению с интенсивностью в спектре ненаполненной матрицы. Аналогичная закономерность сохраняется и для неотвержденных образцов, однако наклон зависимости другой, чем в спектрах исходных образцов, и по абсолютным значениям интенсивность полосы 1735 см^{-1} для отвержденных образцов существенно ниже. При этом K_ν для отвержденного образца с наполнением 70 % (мас.), остается выше, чем K_ν для ненаполненного образца, что свидетельствует о повышенном содержании карбонильных групп в структуре при формировании полимерной матрицы в присутствии АБЧ.

Из полученных значений K_ν для интенсивности полосы 2275 см^{-1} (рис. 2, г) следует, что в исходных образцах количество —N=C=O групп не зависит от степени наполнения полимерной матрицы. Однако в процессе отверждения их количество, независимо от концентрации наполнителя, уменьшается примерно на 50 % по сравнению с исходными образцами.

Чтобы проследить влияние полимерной матрицы на поглощение ИК-излучения активированными базальтовыми чешуйками, проведен анализ полос поглощения валентных и деформационных колебаний Si—O, характерных для АБЧ, в спектрах наполненных образцов (см. рис. 1, спектр 3). Это полоса с максимумом при 1150 см^{-1} , обусловленная скелетными C—C связями, и полоса при 475 см^{-1} , которая изолирована от общего спектра и ее интенсивность может быть рассчитана непосредственно по рабочим спектрам исследуемых образцов.

При отсутствии взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем интенсивность полосы с максимумом при 1150 см^{-1} , находящейся на коротковолновом склоне ν (Si—O) АБЧ (рис. 1) и мало подверженной влиянию межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями, не будет меняться. Она оценивалась по базисной линии, проведенной через два крайних минимума общего спектра 3 на рис. 1 (800 и 1580 см^{-1}).

Для неотвержденных образцов получена линейная зависимость интенсивности при 1150 см^{-1} от степени наполнения (линия 1 на рис. 3, а), что

является результатом выполнения основного закона светопоглощения Ламберта–Бугера–Бера. Аналогичная зависимость рассчитана по спектрам материала АБЧ для таких же навесок, как в композиции с полимером (линия 3 на рис. 3, а). Идентичность наклонов линий 1 и 3 свидетельствует о том, что изменение интенсивности полосы поглощения полимеризуемой системы при 1150 см^{-1} в спектрах исходных наполненных образцов обусловлено только колебаниями кремнекислородного каркаса АБЧ. Для отвержденных образцов аналогичная зависимость (рис. 3, а, кривая 2) отклоняется от выполнимости закона светопоглощения.

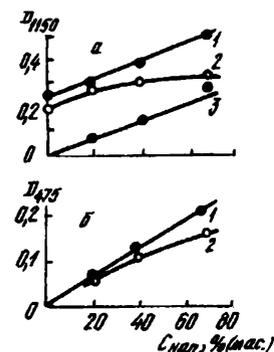


Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения при 1150 см^{-1} (а) и 475 см^{-1} (б) от степени наполнения для исходных (1) и отвержденных (2) образцов и порошка АБЧ (3).

Вопрос о том, что является причиной этого отклонения, в данном случае был решен при анализе полосы поглощения, обусловленной ν (Si—O) АБЧ при 475 см^{-1} . Для неотвержденных образцов зависимость интенсивности данной полосы от степени наполнения также прямолинейна, тогда как для отвержденных систем четко проявляется отклонение от линейности зависимости (рис. 3, б), как и в случае полосы 1150 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что в процессе отверждения колебания кремнекислородного каркаса наполнителя подвергаются воздействию со стороны полимерной матрицы, приводящему к уменьшению их амплитуды, т. е. к уменьшению интенсивности поглощения, обусловленного этими колебаниями.

Анализ экспериментальных данных показал, что в период формирования структуры полимерной матрицы количество С—Н групп остается практически неизменным и не зависит от степени ее наполнения. Изоцианатные группы, активно взаимодействуя с другими компонентами полимерной матрицы (ДМА, влага воздуха и др.), расходуются. Наблюдающееся в спектрах отвержденных образцов поглощение при $\nu = 2275\text{ см}^{-1}$ связано с изоцианатными группами, вошедшими структурно в образовавшиеся полимерные цепи, химически они устойчивы и не подвержены влиянию наполнителя.

Положение полосы при этом не изменилось по сравнению с ее положением в спектре исходного полиизоцианата, т. е. поглощение изоцианат-ионом не зависит от окружения [12]. Наблюдаемый рост интенсивности полосы 1735 см^{-1} происходит параллельно с увеличением степени отклонения от основного закона светопоглощения интенсивностей полос поглощения, обусловленных ν (Si—O) валентных и δ (Si—O) деформационных колебаний структурного каркаса АБЧ.

Как показано в работе [16], на поверхности дегидроксилированного корунда (Al_2O_3) происходит образование полиметилметакрилата в результате привитой полимеризации без присутствия в мономере ДМА и ПБ. Кроме того, нами в работе [17] при исследовании кинетики полимеризации покрытия установлено, что АБЧ выполняет роль соинициатора, а ионы железа, алюминия, расположенные на поверхности базальтовых частиц, выполняют роль промотора. Так как в составе базальтового наполнителя АБЧ содержатся оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др., то на поверхности АБЧ возможна привитая полимеризация ММА.

Таким образом, установлено химическое взаимодействие между поверхностью АБЧ и реакционно-способными функциональными группами полимерной матрицы. Химическое взаимодействие способствует устранению дефектов в адгезионном соединении, что в целом повышает прочность полимерного композиционного покрытия [4, 5, 17, 18].

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що під час процесу формування топологічної структури композиційного полімерного матеріалу з АБЛ, що використовується як антикорозійне покриття, відбувається хімічна взаємодія між поверхнею АБЛ і реакційно-здатними функціональними групами полімерної матриці. Така взаємодія перешкоджає формуванню дефектів у адгезійному з'єднанні, що в цілому зумовлює підвищення міцності полімерного композиційного матеріалу.

SUMMARY. A chemical interaction between the ABF surface and the reactive functional groups of the polymer matrix in the process of forming of topological structure of the composite polymer material with the ABF to be used in producing a corrosion resistant coating. This interaction prevents defects in the adhesive compound, which is contributing in improving overall strength of the composite polymeric material.

1. Липатов Ю. С., Мойся Е. Г., Семенович Г. М. // Высокомолекуляр. соединения. -1977. -А19, № 1.-С. 125—128.
2. Пат. № 13099, Україна, МКІ В 22 F 1/00 / В. В. Ефанова, І. П. Петухов. -Бюл. № 1. -1997.
3. Пат. № 2036749, Россія, МКІ В 22 F 1/00; Г 27 В 5/00 / В. В. Ефанова, І. П. Петухов. -Бюл. №16, 1995.
4. Ефанова В. В. // Экология и ресурсосбережения. -1993. -№ 3. -С. 67—72.
5. Веселовский Р. А., Ефанова В. В., Петухов И. П. // Механика композитных материалов. -1994. -30, № 1. -С. 3—11.
6. Пат. № 19843, Україна, МКІ С 09 D 5/08 / Б. Е. Патон,

- В. В. Ефанова. -Бюл. № 6. -1997.
7. Пат. № 1825511, Россия, МКИ С 09 D 5/08 / Б. Е. Патон, В. В. Ефанова. -Бюл. № 24. -1993.
 8. Пат. № 18673, Украина, МКИ С 09 D 133/10; 5/08 / В. В. Ефанова, И. П. Петухов. -Бюл. № 6. -1997.
 9. Пат. № 2057157, РФ, МКИ С 09 D 5/08 / В. В. Ефанова, И. П. Петухов. -Бюл. №9. -1996.
 10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. -М.: Мир, 1982.
 11. Sato K., Kurasawa F., Kamtori O. // Bull. Chem. Soc. of Japan. -1969. -42, № 2. -Р. 3592—3596.
 12. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1980.
 13. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. -М.: Мир, 1967.
 14. Veselovsky R. A., Yefanova V. V., Petukhov I. P. // International J. of Polymer. material. -1994. -28. -Р. 139—150.
 15. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. -М.: Изд-во МГУ, 1967.
 16. Гороховский Г. А., Логвиненко П. Н., Кучер В. Г. // Поверхностные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1976. -С. 96—102.
 17. Дрынь А. П., Ефанова В. В., Шут Н. И. // Инженерно-физич. журн. -1994. -66, № 2. -С. 184—191.
 18. Ефанова В. В. // Междунар. конф. САМПЕ, 20-22 сент. 1994 г.: Сб. докл. -М., 1994. -С. 156.

Агропромышленная топливно-энергетическая компания, Киев

Поступила 15.06.98