

УДК 667.521/1

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ГИДРОФОБНО-АДГЕЗИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. И. Михальский

Для повышения водостойкости стеклопластиков широкое применение нашли гидрофобно-адгезионные соединения, которые либо наносят на поверхность стеклянного наполнителя, либо вводят в состав замасливателя или полимерного связующего.

В связи с этим рассмотрены и сопоставлены различные механизмы, по которым гидрофобно-адгезионные соединения влияют на свойства стеклонаполненных полимеров. Повышение водостойкости стеклопластиков может быть вызвано при этом улучшением механического сцепления полимерной матрицы со стеклом, более равномерным распределением внутренних напряжений в граничном слое, большей когезионной прочностью полимерной пленки на поверхности наполнителя и увеличением адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем, которое обусловлено возникновением более прочных адсорбционных связей между ними. Особое внимание уделено возможности образования химической связи гидрофобно-адгезионного соединения с поверхностью стекла и кремнезема.

Библиография — 114 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2050
II. Принципы подбора гидрофобно-адгезионных соединений к полимерным системам	2052
III. Способы модифицирования стеклонеполненных полимеров гидрофобно-адгезионными соединениями	2053
IV. Механизмы влияния алкилалкоксисиланов на свойства стеклопластиков	2058
V. Причины повышения водостойкости стеклопластиков	2062
VI. Взаимодействие силикатных поверхностей с простейшими аналогами алкилалкоксисиланов	2064
VII. Взаимодействие поверхности стекла и кремнезема с реальными аппретами	2067

I. ВВЕДЕНИЕ

Основным путем создания высокопрочных материалов в современной технике является армирование полимеров наполнителями. Сочетание свойств используемых при этом компонентов и их взаимодействие определяют эксплуатационные качества материала. Поэтому улучшение физико-механических свойств армированного полимера не является следствием только введения в систему высокопрочного наполнителя. В основе упрочняющего действия наполнителя лежит ряд механических, физических и химических явлений, связанных со структурой полимера и поверхностными свойствами наполнителя. Особую роль при этом приобретает комплекс явлений в граничном слое полимер — наполнитель. Ребиндер¹ сделал предположение о том, что усиливающее действие наполнителя связано с переходом полимера на его поверхности в упрочненное ориентированное состояние. Буров и Андреевская², рассматривая механизм усиливающего действия стекловолокна в стеклопластиках, сочли, что связующее, обладая малой прочностью в блоке, значительно упрочняется в тонких пленках на поверхности наполнителя. Значительное раз-

витие эти взгляды получили после создания школой В. А. Каргина теории строения полимеров. В работах последних лет эти представления развивались с учетом влияния наполнителя на формирование надмолекулярной структуры полимера.

Липатов, наблюдая повышение температуры стеклования ряда полимеров в зависимости от содержания наполнителя³ и природы растворителя полимера⁴, предлагает рассматривать процесс упрочнения с адсорбционной точки зрения. Природа растворителя, геометрия поверхности наполнителя и адсорбционное взаимодействие полимера с этой поверхностью влияют, в первую очередь, на число возможных конформаций полимерной молекулы вблизи поверхности. Поскольку под влиянием адсорбционных сил оно значительно уменьшается, молекулы полимера в прилегающих слоях упакованы более рыхло, а гибкость их ограничена. Температура стеклования определяется не только подвижностью сегментов цепи, но и подвижностью надмолекулярных образований. Таким образом, отмеченный Липатовым эффект связан с резким ограничением подвижности не единичных полимерных цепей на поверхности наполнителя, а образованных ими надмолекулярных структур. Исследование диэлектрической релаксации наполненных полимеров⁵ также показывает, что взаимодействие с поверхностью преимущественно ограничивает подвижность надмолекулярных структур, в то время как подвижность сегментов цепей изменяется незначительно.

Соломко и др.⁶ на примере поликапроамида показали, что присутствие наполнителя приводит к улучшению механических свойств полимерных пленок вследствие изменения размера сферолитов. Интересно, что этот процесс может быть направлен в нужную сторону поверхностной модификацией наполнителя. Например, в работе⁶ были использованы два типа аэросила — исходный и аминированный. В первом случае авторы наблюдали уменьшение размера сферолитов поликапроамида с 30 до 26 мк при введении наполнителя в количестве 0,1%, и до 14 мк — при количестве 5%. Во втором случае было отмечено более значительное уменьшение размеров сферолитов при концентрации наполнителя 0,1% — до 19 мк; дальнейшее увеличение его концентрации не влияло на их размеры. Амнированная поверхность аэросила склонна к большему взаимодействию с полимером, что приводит к существенному изменению подвижности макромолекул, а следовательно, и условий формирования сферолитов. Примечательно, что механические свойства пленок улучшаются лишь при малых концентрациях наполнителя (0,1%), то есть когда на прочность влияет лишь морфология полимера. При больших концентрациях наполнитель ухудшает механические свойства полимерной пленки в результате появления дефектов в системе.

Прочность наполненного полимера в значительной степени определяется величиной внутренних напряжений. Липатов^{5, 7, 8} в частности подчеркивает, что по мере увеличения жесткости и потенциального взаимодействия цепи полимера с поверхностью наполнителя система становится более неравновесной в процессе отверждения полимерного связующего. Последнее обстоятельство приводит к уменьшению точек контакта полимерной цепи с поверхностью наполнителя, что снижает величину их адгезионного взаимодействия и, кроме того, вызывает появление внутренних напряжений, которые особенно велики для систем с развитой поверхностью, например, для стеклопластиков. При некоторых условиях механического воздействия, напряжения, возникшие в материале в процессе его формования, в дальнейшем суммируются с напряжениями, являющимися следствием его эксплуатации. Например, воздействие на наполненный полимер различных сред, из которых наиболее

типичной в условиях работы стеклопластиков является влага, приведет к заметному ухудшению свойств *. Это тем более существенно, что вода в силу высокой своей полярности обладает большой конкурентной способностью в смысле взаимодействия на границе полимер — наполнитель.

Таким образом, одним из первостепенных требований при получении высокопрочных и надежных в эксплуатации полимерных материалов становится создание условий на границе раздела полимер — наполнитель, при которых обеспечивается лучшая приспособляемость цепей макромолекул к геометрии поверхности наполнителя, достаточное число точек контакта с ней и упрочнение адгезионных связей.

II. ПРИНЦИПЫ ПОДБОРА ГИДРОФОБНО-АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ПОЛИМЕРНЫМ СИСТЕМАМ

Направлением, оправдавшим себя за последние годы, явилось использование гидрофобно-адгезионных соединений в стеклопластиках, наполненных термопластах и эластомерах. Наибольшее распространение при этом нашли производные алкилалкоксисиланов, содержащие в органическом радикале различные функциональные группы.

К настоящему времени синтезирован и опробован на практике довольно широкий ряд таких соединений. Многие авторы⁹⁻²¹, рассматривая их эффективность в зависимости от состава, показали, что при подборе гидрофобно-адгезионных соединений в качестве модификаторов полимерных материалов, армированных стекловолокном, следует основываться на потенциальной возможности химического взаимодействия функциональных групп модификатора и полимера. Общие рекомендации, подтвержденные практически результатами, сводятся к использованию производных винил- или метакрилокси-алкоксисиланов для полиэфирных смол и производных amino- или эпоксиалкоксисиланов — для эпоксидных и фенольных смол.

Еллинек и Хансон показали²², что первичная аминогруппа γ -аминопропилтриэтоксисилана (А-1100) участвует в процессе сшивания эпоксидной смолы в сетчатую структуру. Вандербилт и Клейтон²³ отметили эффективность ненасыщенных силанов в случае эластомеров, вулканизующихся в присутствии перекисей, повысив степень сшивки дополнительным применением диолефинов с неконъюгированными двойными связями. Благодаря последним, по мнению авторов, осуществлялась связь кремнийорганического продукта на поверхности стекловолокна и эластомера.

Несколько иные принципы подбора модификаторов используют в случае термопластов, армированных стекловолокном. По мнению Плудемена, фактором, определяющим эффективность подбора модификаторов, является их совместимость с полимером²⁴. Поскольку химическое взаимодействие компонентов при этом маловероятно, совместимость обеспечивается близкой их полярностью. Увеличение полярных свойств модификатора должно было бы приводить к повышению адгезии полимера к стеклу. Однако Плудемен²⁴ показал, что эта зависимость проходит через максимум и прочность материала с увеличением полярности модификатора после определенного предела падает. Очевидно, важную роль приобретает при этом ориентация органических радикалов модификатора на поверхности стекла, уменьшающая его эффективную полярность при нанесении на стекло. Предположение Плудемена подтвердилось в работе Ли²⁵. Автор²⁵, изучив смачивание полисилоксановых пленок ап-

* Отрицательное влияние влаги проявляется не только по упомянутой выше причине.

претов на поверхности стекла, определил для них критическое поверхностное натяжение (γ_c). По величине последнего удалось охарактеризовать полярность поверхности стекол, обработанных различными соединениями. Наибольшей она оказалась для γ -глицидиоксипропилтриметоксисилана ($\gamma_c = 42,5$ дн/см), наименьшей — для винилтриметоксисилана ($\gamma_c = 25$ дн/см). Рассмотрев достаточной широкий ряд аппретов, Ли сделал вывод о том, что функциональные группы аппрета располагаются на поверхности горизонтально. Следовательно, конформационные особенности молекул аппрета в граничном слое таковы, что его полярность не определяется исключительно типом функциональных групп, поскольку последние могут занимать различное положение по отношению к поверхности стекла.

Стермен и Марсен²⁶, однако, не исключают химического взаимодействия гидрофобно-адгезионных соединений с термопластами по концевым группам полимера или по свободным радикалам, образующимся при деструкции отдельных цепей полимера в процессе его формования. Очевидно, из такого предположения трудно извлечь практическую рекомендацию при выборе модификатора для конкретного полимера, и поэтому авторы подбирали сочетания компонентов эмпирически, рассматривая довольно широкий ряд соединений и оценивая их по изменению механических и электрических свойств наполненных термопластов при действии воды.

III. СПОСОБЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТЕКЛОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ГИДРОФОБНО-АДГЕЗИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

При изготовлении стеклопластиков в настоящее время пользуются тремя способами модифицирования с применением гидрофобно-адгезионных соединений — нанесением модификатора на наполнитель из разбавленных растворов (аппретирование), введением его в состав замасливателя для стекловолокна и, наконец, введением его непосредственно в состав полимерного связующего. Поскольку аппретирование явилось первым способом использования гидрофобно-адгезионных соединений (аппретов), ему посвящено гораздо больше работ. В них рассмотрены оптимальные рецептуры аппретов, температурные режимы их закрепления на поверхности стекла²⁷ и влияние различных физико-химических факторов на свойства полученных материалов.

Выше отмечалось, что выбор модификатора специфичен для каждого вида связующего. Авторы⁹⁻¹⁵ иллюстрируют это конкретными примерами использования аппретов в стеклопластиках, оценивая свойства последних после воздействия влаги. Лосев, Асланова и др.¹³, рассмотрев влияние 10 аппретов-аминоэтоксисиланов с различным замещением у атома азота — на механические свойства эпоксидного стеклопластика, показали, что замена атома водорода в аминогруппе, например, на бутильный радикал, снижает водостойкость стеклопластиков. Введение же второй аминогруппы в молекулу аминоалкилетоксисилана (АГМ-3), улучшающее свойства фенольно-формальдегидных пластиков, отрицательно сказывается на свойствах эпоксидных. Авторы объясняют это большей реакционной способностью эпоксидных смол. Вероятно, отмеченное обстоятельство затрагивает процесс формирования полимерной структуры на поверхности наполнителя, которая обладает слишком высокой активностью по отношению к данному полимеру, а следовательно, усиливает неравновесность системы при ее отверждении⁷.

Как показано в работах^{14, 15}, помимо специфического подбора аппрета улучшение свойств стеклопластиков достигается использованием

смеси аппретов одного класса. Войцехович и др.¹⁴ отметили, что более монолитные стеклопластики получаются при использовании ди- и триэтоксиаминосиланов (АДЭ-2 и АДЭ-3) в смеси. Гриневиц¹⁵ показала, что эффективным аппретом для ненасыщенной полиэфирной смолы является смесь метил- и винилсиликонатов (ГКЖ-11 и ГКЖ-12), в то время как для полиэфиракрилатной — смесь винил- и аллилсиликонатов (ГКЖ-12 и ГКЖ-18). Последняя повышает механические свойства стеклопластика горячего отверждения в исходном состоянии и снижает потерю прочности после воздействия кипящей воды до 11%, в то время как при использовании винилтриэтоксисилана потеря прочности составляет 32%. Для той же смолы холодного отверждения меньшее изменение прочности наблюдается при аппретировании винилтриэтоксисиланом, хотя эффективность смеси ГКЖ-12 и ГКЖ-18 сохраняется вследствие повышения исходной прочности. Таким образом, действие аппрета обусловлено не только его принадлежностью к какому-либо классу соединений, но и связано с особенностями строения его молекулы и составом полимерного связующего.

Тем не менее правильный выбор аппрета с рассмотренных позиций еще не определяет высокой эффективности его использования. Аппретирование является технологическим процессом, требующим отработки и соблюдения его параметров. Свойства стеклопластика, таким образом, будут зависеть от количества нанесенного аппрета, условий гидролиза, pH рабочего раствора, времени и температуры закрепления аппрета на стекловолокне и ряда других факторов. Бифелд и Филлипс²⁷ приводят температуры фиксации аппретов на стекле в зависимости от их функциональности и характера групп, склонных к взаимодействию с поверхностью. Однако технологические режимы, разработанные для одного аппрета, далеко не всегда могут быть использованы при обработке другими аппретами²³, даже относящимися к тому же классу.

Второй метод модифицирования — использование активных замасливателей — устраняет ряд отрицательных причин, связанных с технологией термохимической обработки наполнителей^{29–32}. Аппрет, введенный в состав замасливателя, вступает в контакт с чистой, только что сформированной, а потому более активной поверхностью стекла. Обработка индивидуальных стекловолокон устраняет капиллярный эффект затекания аппрета и позволяет получить более однородную пленку алкилалкоксисилана на наполнителе. Кроме того, введение эластомера или пластификатора, например, дибutilсебадината, в замасливатель снижает внутренние напряжения в поверхностном слое связующего при его отверждении²³. Перечисленные особенности явились, вероятно, следствием менее резко выраженной временной зависимости прочности эпоксидно-фенольного стеклопластика от длительности пребывания в воде при использовании активного замасливателя с добавкой АГМ-3 в отличие от термохимической обработки аппретом АГМ-3²⁹. Примечательно, что кратковременные или длительные испытания на воздухе не обнаруживают различий в способе применения АГМ-3. Авторы²⁹ показали, что третий способ модифицирования — введение эпоксиалкилалкоксисилана (ЭС) в смолу — не дает должного эффекта: временная зависимость прочности стеклопластика при выдержке в воде выражена довольно резко. Очевидно, не следует в данном случае проводить аналогии между первыми двумя и последним способом модифицирования с целью сравнения их эффективности, поскольку авторы использовали в последнем случае аппрет совсем другого класса, содержащий вместо аминных эпоксидные группы в молекуле.

Последовательное изучение способов модифицирования стеклопластиков гидрофобно-адгезионными соединениями провели Киселев и Бодрова¹⁶. На примере ряда связующих — фенольно-фурфурольно-формальдегидного (ФН), резольного (БСЛ), фенольно-формальдегидного (ВФТ), модифицированного винифлексом, и бутварно-фенольного (БФ-2) — было изучено влиянием аминоэтоксисиланов (А-1100, АМ-2) и этоксисилана с гидроксидом в органическом радикале (МР-1), введенных в состав смолы, на стабильность стеклопластиков после воздействия воды и высоковлажной среды. Было показано, что при оптимальном содержании активной добавки в связующем процент сохранения прочности стеклотекстолитов при двухчасовом воздействии кипящей воды находится на уровне 65—90%, в то время, как немодифицированный пластик сохраняет обычно ~30% своей прочности. Для оценки способа модифицирования аминоэтоксисиланами авторы воспользовались определением диэлектрических характеристик стеклотекстолитов, и показали что эффект стабилизации наиболее полно проявляется при введении добавки в смолу.

Улучшение свойств стеклопластиков при использовании этоксисиланов в качестве модификаторов связующего было отмечено также в работах¹⁷⁻²¹. Преимущества этого способа перед аппретированием заключаются, в первую очередь, в том, что в контакт со связующим вступает более однородная поверхность, обладающая лучшим смачиванием, чем поверхность, обработанная аппретом³⁴. Склонность молекул аппрета к агломерации³⁴, особенно при нанесении из водных растворов, усугубляет ухудшение смачивания.

Цисман³⁵ считает, что даже при малом краевом угле смачивания отдельные пустоты на шероховатой поверхности аппретированного стекловолокна останутся незаполненными смолой из-за высокой ее вязкости и быстрой полимеризации. При нагружении пластика или воздействии

ТАБЛИЦА 1

Прочность адгезионного соединения смолы Ероп 815 со стеклом³⁷
(в соответствии с ASTM D 1344-57)

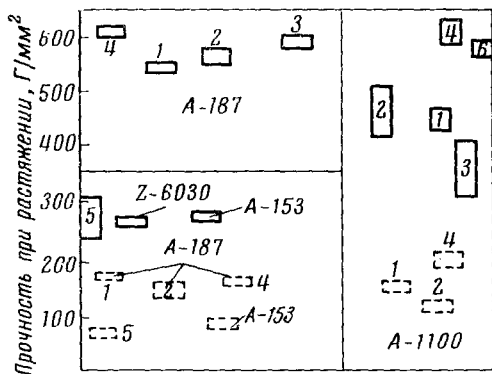
Поверхностный модификатор		Разрывное усилие, кг
Марка	Химическое название	
—	—	110
А-153	Фенилтриэтоксисилан	160
Z-6030	γ-Метакрилоксипропилтриметоксисилан	200
А-187	γ-Глицидоксипропилтриметоксисилан	297
А-1100	γ-Аминопропилтриэтоксисилан	414
«Внутрислойный» модификатор-А-1100	—	502

воды вокруг каждой из пустот будет возникать концентрация напряжений, что ухудшает его свойства. Беском и Роменс³⁶ рассмотрели влияние таких микродефектов на прочность эпоксидного стеклопластика и отметили, что для уменьшения их числа необходимо снижать краевой угол смачивания и совершенствовать технологию пропитки, например, используя переменное натяжение пряжи, проходящей через пропиточный раствор.

Далее, распределение гидрофобно-адгезионного соединения в системе смола — наполнитель, вероятно, оказывает определенное влияние на

свойства стеклопластика. Так, Кенйон³⁷ показал, что несмотря на большую величину адгезионного взаимодействия эпоксидной смолы со стеклом, аппретированным продуктом А-1100, использование γ -глицидиокси-пропилтриметоксисилана (А-187) в качестве аппрета больше повышает механическую прочность пластика (см. табл. 1, рисунок). Автор считает, что это несоответствие обусловлено различной способностью аппретов диффундировать в объем смолы, прилегающий к поверхности наполнителя. При этом изменяется глубина модифицирования связующего вблизи поверхности наполнителя, что в данном случае, вероятно, определяет прочность стеклопластика.

Выше приводились взгляды Липатова^{5,7,8} на механизм упрочняющего действия наполнителей в полимерах. Попытаемся, основываясь на них, сопоставить процессы превращения связующего в стеклопластике, модифицированном гидрофобно-адгезионным соединением. При нанесении аппрета на поверхность наполнителя возрастает ее склонность к взаимодействию с полимером, поскольку аппрет содержит группы, способные взаимодействовать со связующим. Следовательно, скорость отверждения смолы на аппретированной поверхности будет гораздо выше, чем в объеме. Молекулы полимера, соединившись с ней через соответствующие функциональные группы, утратят подвижность, не успев перейти в равновесное состояние. Образование химических связей на поверхности явится при этом положительным фактором, в то время как напря-



Прочность смолы Ероп 815, наполненной аппретированными стеклянными микросферами, в сухом состоянии (—) и после выдержки в кипящей воде 24 часа (----); растворители аппретов: 1 — гексан, 2 — ацетон, 3 — CCl₄; 4 — перед аппретированием нанесен «внутрислойный» модификатор³⁷; 5 — аппрет отсутствует; 6 — наполнитель отсутствует.

женность полимерных молекул — несомненно отрицательным. Введение гидрофобно-адгезионной добавки в связующее не повлияет в такой степени на формирование полимерной структуры вблизи наполнителя, а следовательно, система будет более равновесной.

Безусловно при модифицировании связующих активными добавками встают новые проблемы, рассмотрению которых посвящены работы¹⁶⁻²⁰. Стермен и Марсден¹⁹ изучили влияние ряда добавок на свойства полиэфирной, эпоксидной и фенольной смол, наполненных порошкообразными наполнителями различной природы (стекло, кварц, каолин, карбонат кальция и др.). Сопоставив действие гидрофобно-адгезионных соединений при использовании в качестве аппретов и введении их в состав связую-

щих (0,5—2%), авторы пришли к выводу, что активная добавка мигрирует из объема смолы на поверхность наполнителя, повышая стабильность стеклопластика в той же степени, что и аппрет. Подтверждением миграции является улучшение стабилизирующего действия добавки на свойства материала в процессе выдержки наполненной композиции до отверждения. Немедленное ее отверждение, например, не дает того эффекта, который наблюдается спустя некоторое время (19 час.). Далее авторы показывают, что действие добавки связано с присутствием наполнителя (чистые отливки смол не изменяют прочности под действием

силанов) и зависит от его природы. Добавка активного продукта не оказывает влияния на прочность композиции, наполненной карбонатом кальция, и значительно улучшает свойства систем, наполненных стеклом, кварцем и др. Необходимым условием эффективного действия алкоксисилана является гидролиз его на поверхности наполнителя. Прогрев каолина при 120° удаляет большую часть воды с его поверхности, в результате чего механические свойства наполненной смолы снижаются. Это не характерно для наполнителей, с поверхностью которых вода связана более прочно (стекло, кварц). Наконец, оценивая влияние технологии отверждения пластиков, модифицированных добавкой силана, на их свойства, авторы отмечают, что конденсация аппрета и сцепление его с поверхностью не завершаются полностью без дополнительного нагрева, проводимого до желатинизации в течение определенного времени.

Вандербилт и Ярузельски¹⁸ изучили механические свойства бутадиен-стирольной, полиэфирной и эпоксидной смол с аналогичными наполнителями, уделив основное внимание подбору оптимальных количеств вводимых в смолу добавок А-1100 и А-172 [винил-три-(β -метоксизтоксисилан)]. Содержание последних не превышало 2% от содержания наполнителя, а в пересчете на связующее — 4,6%. Авторы показали, что при использовании в качестве наполнителя кварца оптимальным является содержание силана 0,5—1% от наполнителя. При этом, введенная добавка неодинаково влияет на свойства различных смол: бутадиен-стирольные отливки, прочность которых в исходном состоянии мала, увеличивают ее в несколько раз, в то время, как для эпоксидных отливок, обладающих большей прочностью, повышение ее незначительно. Авторы^{18, 38} считают, что эпоксидная смола содержит функциональные группы, склонные к взаимодействию с исходной поверхностью наполнителя с образованием прочных связей, которые и обеспечивают достаточно высокие механические свойства пластика независимо от присутствия силана. Бутадиен-стирольная смола не способна к образованию таких связей, и поэтому действие гидрофобно-адгезионной добавки, способствующей взаимодействию смолы с поверхностью наполнителя, проявляется так резко в сторону повышения прочности.

Иная картина наблюдается после семидневного воздействия кипящей воды на наполненные отливки: прочностные показатели немодифицированной бутадиен-стирольной смолы остаются на том же уровне, а эпоксидной — существенно уменьшаются. Присутствие гидрофобно-адгезионной добавки приводит при этом к повышению прочности: в результате модифицирования прочность образца после выдержки в воде возрастает в несколько раз. Авторы объясняют это явление различным водопоглощением смол, которое для эпоксидной смолы составляет 3%, а для бутадиен-стирольной — 0,3%.

Аналогично данным, приведенным в работе¹⁹, авторы¹⁸ на примере CaCO_3 показывают, что наполнитель, не содержащий на поверхности воды, а также групп, способных гидролизовать этоксисилан, не приводит к изменению прочности отливок в результате их модифицирования. Введение в систему смолы — CaCO_3 предварительно гидролизованного водой продукта А-172 не дает эффекта. Отмечая необходимость хотя бы частичного гидролиза добавки, введенной в связующее для стеклопластика, Вандербилт и Ярузельски считают, что реальные смолы содержат необходимое для этого количество воды: даже наиболее «сухая» бутадиен-стирольная смола содержит 0,04% воды.

Взаимодействие влаги связующего ФН с добавкой аминэтоксисилана АМ-2 изучали Киселев и Бодрова¹⁶ с использованием метода Фише-

ра. При количестве добавки не более 2% содержание влаги уменьшается, а затем несколько возрастает за счет накопления воды, образующейся, как считают авторы, при конденсации силанолов — продуктов гидролиза АМ-2. Содержание добавки, отвечающее минимуму кривой, является оптимальным для данной смолы, но будет несколько изменяться при переходе к другим ее партиям. Помимо правильного выбора концентрации гидрофобно-адгезионного соединения в смоле необходимо учитывать возможность его влияния на процесс отверждения связующего, в большинстве работ этот вопрос не затронут.

В заключение следует отметить, что кроме изложенных соображений в пользу предпочтительного использования добавок перед аппретами, существует ряд практических причин, способствующих большей эффективности последнего способа. Исключение из технологической схемы производства стеклопластиков стадии аппретирования, требующей специального оборудования, упрощает процесс и делает его гораздо более экономичным. Кроме того, стеклоткань, содержащая на поверхности аппрет или активный замасливатель, не пригодна для длительного хранения после пропитки связующим, поскольку вследствие высокой концентрации модификатора на поверхности ткани происходит преждевременное отверждение смолы. Пропитка стеклоткани модифицированным связующим не оказывает такого влияния на ее жизнеспособность.

Благодаря отмеченным обстоятельствам, введение гидрофобно-адгезионных соединений в состав полимерного связующего является наиболее экономичным способом модифицирования стеклопластиков для улучшения их водостойкости.

IV. МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ АЛКИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ НА СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Выше отмечалось, что введение гидрофобно-адгезионных добавок в связующее сопряжено с их миграцией на поверхность наполнителя, точно так же как аппретирование — с диффузией аппрета в массу смолы.

Таким образом, в системах стекло — смола — алкилалкоксисилан, независимо от способа введения последнего, наблюдается некая общность явлений. Отдельные различия нами были отмечены выше. Рассмотрим теперь возможные механизмы влияния аппрета на свойства стеклопластика, полагая, что в первом приближении они приемлемы для любого из рассмотренных способов модифицирования.

Свойства наполненных систем не определяются лишь свойствами их компонентов: полимера и наполнителя, взятых порознь. Большое значение приобретают при этом процессы на границе раздела двух фаз¹⁻⁸, особенно в случае систем с развитой поверхностью (стеклопластики). Именно в этом направлении следует ожидать наибольшего действия гидрофобно-адгезионного модификатора. Некоторые авторы рассматривают роль аппрета, основываясь на явлении механического «обжата» волокна связующим и силе трения, возникающей между ними. Действительно, коэффициент линейного расширения (α_l) полимерных связующих более чем на порядок превышает α_l стекловолокна*, в результате чего после отверждения и охлаждения материала стеклянные волокна оказываются прочно зажатыми в полимерной матрице. В этом случае взаимодействие компонентов обусловлено физическим контактом —

* Например, для стекла. $E \alpha_l = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а для полиэфирных смол $\alpha_l = (80-150) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

давлением и трением. Ляндсман и Ключендер³⁹ считают, что вода, проникая в полиэфирный стеклопластик, оказывает смазывающее действие на поверхность контакта смола — стекло и уменьшает силу трения между компонентами. Свой вывод авторы подтверждают тем, что прочность пластиков, сильно снижаясь после воздействия воды, практически восстанавливается после сушки. Вашта и Звонарж⁴⁰, а также Скупин⁴¹, разделяя эту точку зрения, считают, что назначение аппрета состоит в ограничении доступа воды к поверхности волокон, благодаря чему трение между компонентами изменяется в меньшей степени.

По сути дела, авторы^{40, 41} обращают внимание только на одно из свойств аппрета — гидрофобизацию поверхности стекла. Однако выбор аппрета, как было показано выше, целиком не определяется этой способностью. В частности, Кларк и Плудемен²¹, обработав стеклоткань вначале хлорсиланом, а затем аппретом Z-6030 [3-(триметоксисилил)-пропилметакрилат], получили на полиэфирной смоле пластик, обладающий высокой гидрофобностью, но низкой прочностью как в сухом, так и в мокром состоянии. Нанесение аппрета Z-6030 на поверхность исходной стеклоткани значительно повышало механические показатели стеклопластика. Замена активных добавок АМ-2 и МР-1 в связующем ФН на метилтриэтоксисилан¹⁶ привела к ухудшению свойств стеклопластика, несмотря на то, что метилтриэтоксисилан способствует большей гидрофобизации стекла.

Не вызывает сомнения механическое сцепление наполнителя со связующим в стеклопластике^{40–42}. Однако поведение системы определяется, вероятно, не столько его величиной, сколько равномерностью распределения возникших в ней напряжений. По-видимому, в этом направлении следует оценивать роль аппрета, принимая во внимание влияние механического «обжатыя» волокон на свойства стеклопластиков. Очевидно, поэтому некоторые авторы приписывают аппрету роль прослойки, снижающей внутренние напряжения в пластике. Такого мнения придерживается, в частности, Хоопер⁴³, считая, что присутствие аппрета снижает напряжения на границе раздела при формировании системы. Эрикссон, Вольпе и Купер⁴⁴ полагают, что аппрет изменяет адсорбционную способность стеклянной поверхности, приводя, например, к предпочтительной адсорбции отвердителя в поверхностном слое. В результате этого тонкие полимерные пленки, прилегающие к поверхности стекла, приобретают иную структуру и свойства. Авторы⁴⁴ считают, что при этом возрастает их эластичность, а следовательно, снижаются напряжения в граничном слое.

Взгляды, изложенные в работах^{43, 44}, не нашли, однако, практического подтверждения в ряде работ других исследователей, а в некотором отношении даже противоречат им. Хоопер⁴³, говоря о снижении внутренних напряжений в наполненном пластике за счет деформируемости слоя аппрета, не рассматривает влияния модифицирования поверхности на формирование полимерных структур, прилегающих к ней, которые, согласно взглядам Липатова⁷, будут менее равновесны и более напряжены при потенциальном взаимодействии с поверхностью наполнителя. Взгляды Эрикссона, Вольпе и Купера⁴⁴ также противоречат позиции Липатова, который, рассматривая влияние границы раздела на структуру трехмерных полимеров⁴⁵, показал, что наполнитель повышает эффективную плотность полимерной сетки в результате возникновения дополнительных узлов при взаимодействии с поверхностью.

Говорить, таким образом, о повышении эластичности отвержденного полимера в граничном слое следует весьма осторожно. Недаром Кенйон³⁷ наряду с аппретами использовал, так называемый, «внутрислойный

модификатор» (innerlayer) *, который наносил на аппретированные частицы стекла. Столь искусственное создание на поверхности наполнителя полимерной пленки, обладающей повышенной эластичностью, проявилось в повышении прочностных показателей стеклопластика в сухом и мокром состояниях (см. табл. 1). Кроме того, присутствие «внутрислойного модификатора» приводило к возрастанию прочности пластика с увеличением объемного содержания наполнителя, чего не наблюдалось в его отсутствие. Отмеченные факты свидетельствуют об эффективности пластификации связующего, непосредственно прилегающего к поверхности наполнителя, и показывают, что слой аппрета на стекле, вероятнее всего, не приводит к рассасыванию внутренних напряжений, обусловленных влиянием поверхности наполнителя на формирование полимерных структур. По той же причине заметный эффект оказывают пластифицирующие добавки в активных замасливателях ³³.

Тростянская и Пойманов ⁴⁶⁻⁴⁸ иначе рассматривают уменьшение внутренних напряжений в стеклопластике под действием аппрета. Авторы считают, что гидратная оболочка стекла, ингибируя отверждение (например, в случае фенольно-формальдегидных смол), изменяет по мере удаления от поверхности стекловолокна плотность отверждаемой смолы, что и повышает внутренние напряжения в пластике. Обработка стекловолокна аппретами (МР-1, АМ-2, и др.) устраняет действие гидратной оболочки стекла и приводит к более однородному отверждению связующего, в результате чего свойства стеклопластика улучшаются.

Выше говорилось о возможности сцепления стекловолокна со связующим за счет механического «обжатия». Это лишь один фактор, определяющий прочность армированного пластика. Другим, по мнению большинства исследователей, более важным фактором является образование прочных адгезионных связей между полимером и наполнителем. Действие аппретов в этом направлении подробно рассмотрела Андреевская с соавт. ⁴⁹⁻⁵¹, оно также освещено в ряде работ других авторов ⁵²⁻⁵⁵. Было показано, что присутствие аппрета на поверхности стекловолокна повышает адгезионную прочность между отвержденной смолой и стеклом. Свои исследования авторы ⁴⁹⁻⁵⁵ проводили на моделях, отражающих взаимодействие компонентов в реальных стеклопластиках, и полученные закономерности в ряде случаев подтверждали результатами механических испытаний стеклопластика ⁴⁹. Увеличение адгезионного взаимодействия связующего с аппретированной поверхностью стекла объясняют ⁴⁹⁻⁵⁶ образованием химической связи между аппретом и смолой в процессе ее отверждения.

Результаты спектрального анализа действительно показали изменения в структурном составе изученных композиций. Так, Никонова ^{52, 53} отметила, что при отверждении полиэфирной смолы в присутствии винилалкоксисилана (ГВС-9) наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1600 см^{-1} , отвечающей колебаниям винильной группы аппрета. Венде и Геде ^{57, 58} рассмотрели ИК-спектры стеклоткани, обработанной винилтрихлорсиланом, а затем метилметакрилатом в присутствии перекиси бензоила. При этом по изменению интенсивности полосы 3060 см^{-1} , также характеризующей колебания винильной группы, они показали, что в сополимеризации с метилметакрилатом участвует $\sim 67\%$ поверхностных $\text{CH}_2=\text{CH}$ -групп. Другие методы исследований также свидетель-

* «Внутрислойный модификатор» представлял собой ту же эпоксидную смолу, из которой получали стеклопластик, но в отличие от нее, содержал полиэфирный пластификатор. За счет этого модуль упругости смолы, находящейся на поверхности аппретированного стекла, удалось снизить в 8 раз.

твуют о взаимодействии полимерной смолы с аппретом. Авторы^{17, 55, 56}, рассматривая термдеформационные и упругие свойства фенольно- и мочевино-формальдегидных смол, отметили, что введение в их состав алкилалкоксисиланов — АМ-2 и МР-1^{17, 56}, АГМ-9 и ЭС⁵⁵ — приводит к образованию более частой сетки отвержденного полимера. По их мнению, это обусловлено химическим взаимодействием смолы с аппретом.

Таким образом, на основании ряда работ^{53–59}, можно считать, что повышение прочности сцепления полимерных смол с поверхностью аппретированного стекла вызвано образованием химической связи между связующим и слоем аппрета. Не случайно, поэтому, различные аппреты по-разному влияют на адгезию связующего к стекловолокну. Например, АГМ-9 и ЭС увеличивают адгезионную прочность стекловолокна с карбамидной смолой⁵⁴ примерно до 130 кг/см^2 , в то время как АГМ-3 — до 56 кг/см^2 (для исходного стекловолокна — 29 кг/см^2). Аппрет АМ-2 повышает адгезионную прочность при испытании алюмоборосиликатных и базальтовых волокон⁵⁰ в случае эпоксидно-фенольного связующего примерно на 30% (480 против 366 кг/см^2), бутваро-фенольного — на 20% (например, 260 против 216 кг/см^2).

Помимо химического состава связующего и характера стеклянной поверхности на адгезионную прочность влияют внутренние напряжения на границе раздела полимер — наполнитель, возникающие вследствие дефектов поверхности стекла и усадки связующего в процессе его отверждения. Очевидно, что вклад такого рода напряжений в адгезионную прочность особенно велик при больших усадках связующего, а его уменьшение осуществимо при равномерном распределении напряжений по поверхности раздела. Отмечено⁵⁰ своеобразное влияние замасливателя (парафиновой эмульсии) на адгезию стекловолокна к различным смолам. Присутствие замасливателя снижает поверхностную энергию стекла и кроме того, устраняет образование каких-либо специфических связей со связующим. Таким образом, с нанесением замасливателя следовало бы ожидать уменьшения адгезионной прочности, что и наблюдалось⁵⁰ для эпоксидной смолы (258 вместо 303 кг/см^2), усадка которой не превышает 3%. Для модификаций полиэфирной смолы, имеющих большие усадки (5,8–8,5%), присутствие замасливателя на стекле увеличивало адгезионную прочность с 110 до 134 кг/см^2 . Вероятно, способность пластичного парафинового слоя «рассасывать» поверхностные напряжения вносит больший вклад в изменение адгезионной прочности, чем изменение природы стеклянной поверхности. Это говорит о существенном влиянии поверхностных напряжений в системе полимер — наполнитель на ее свойства. Действие аппрета с таких позиций в работе⁵⁰ не оценивалось. Однако полученные результаты перекликаются с данными работ^{33, 37}, где отмечается положительный эффект пластификатора в активном замасливателе на свойства стеклопластиков.

Кроме сил сцепления связующего со стекловолоком — механического или физико-химического характера, свойства армированных материалов зависят от когезионной прочности составляющих компонентов. Тихомиров⁶⁰, в частности, считает, что последняя является определяющим фактором. В своих рассуждениях автор использовал понятие критической поверхности контакта, при которой «суммарная» прочность адгезионных связей каждого одиночного волокна с полимерной матрицей эквивалентна его разрывной прочности. Критическая поверхность контакта, полученная из отношения разрывного усилия стекловолокна к прочности сцепления его с полиэфирной смолой, составляет $0,025 \text{ мм}^2$. Эта величина соответствует длине волокна $\sim 0,5 \text{ мм}$. Таким образом, по

мнению Тихомирова, достаточно обеспечить в стеклопластике полноту контакта связующего с волокном на длине 0,5 мм, и тогда разрушение материала будет определяться прочностью волокон. Дальнейшее увеличение адгезионной прочности не принесет успеха. Поскольку обычно используются волокна длиной более 30 мм, стремление к увеличению адгезии не во всех случаях обосновано⁶⁰. Остановливаясь на проблемах поверхностного модифицирования наполнителя, автор считает ошибочным объяснение упрочнения материалов⁴⁹⁻⁵⁵ увеличением адгезионного взаимодействия с полимером, которое, не являясь причиной повышения прочности, лишь сопровождает его. Автор⁶⁰, ссылаясь на работы Ребиндера¹, предлагает объяснять процесс упрочнения повышением когезионной прочности связующего в тонких пленках на модифицированной поверхности стекла. Действительно, аппрет, взаимодействуя химически со смолой^{52, 53, 55-58} и кроме того, повышая потенциальное ее взаимодействие с наполнителем, согласно взглядам Липатова⁷, изменяет свойства связующего в стеклопластике. Однако вопрос о необоснованном повышении роли адгезионного взаимодействия в стеклопластиках, поставленный Тихомировым, следует считать дискуссионным.

В связи с концепцией автора⁶⁰ о повышении когезионной прочности наполнителя для упрочнения полимерного материала следует остановиться на ряде работ⁶¹⁻⁶⁴, в которых было достигнуто увеличение прочности стекла путем нанесения на его поверхность кремнийорганической пленки. Очевидно, немаловажную роль при этом играет удаление адсорбированной воды с поверхности, поскольку изменяется величина поверхностного натяжения и по уравнению Гриффитса прочность возрастает:

$$\sigma^2 = \frac{2\gamma E}{\pi a}$$

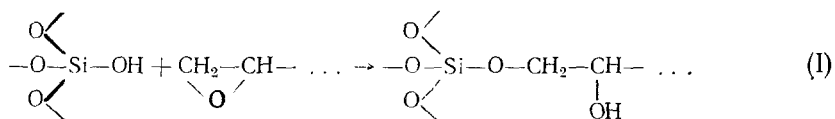
где σ — разрывная прочность стекла, γ — поверхностное натяжение стекла, E — модуль Юнга, a — глубина трещин.

Аутустер и Озалтин⁶¹ показали, что исходная прочность стекла после обработки аппретами А-1100 и А-172 возрастает примерно на 18%, а после кипячения убывает в меньшей степени. Таким образом, аппрет способен оказывать благоприятное влияние на когезионную прочность как полимера, так и наполнителя. Пока что трудно сказать, является ли оно определяющим.

У. ПРИЧИНЫ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОСТОЙКОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Гидрофобно-адгезионные соединения нашли применение в стеклопластиках не столько благодаря улучшению их свойств в исходном состоянии, сколько в силу высокой стабильности при воздействии влаги. Встает вопрос: каким образом аппреты, повышая адгезионную прочность между смолой и стеклом, способствуют достаточно высокому ее сохранению после выдержки стеклопластика в воде. Вода, обладая высокой полярностью, способна разрушать адсорбционные связи на границе раздела смола — стекло как слабые дисперсионные, энергия которых не превышает 1—2 ккал/моль, так и поляризационные, а затем еще более прочные водородные связи (5—10 ккал/моль). Кроме того, вода может разрушать химические связи, нестойкие к гидролизу. Например, эпо-

кисидная смола способна к образованию химической связи с поверхностью стекла ³⁸:



Однако полученная $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ -связь гидролитически неустойчива.

Цисман ³⁵, рассматривая специфику влияния аппретов на подверженность стеклопластиков действию воды, останавливается на двух возможных причинах: изменении способности воды проникать в стеклопластик при использовании аппрета и образовании гидролитически стойких химических связей на границе смола—стекло.

В основе механизма проникновения воды в стеклопластик лежат три молекулярных диффузионных процесса: через массу полимера, вдоль поверхности раздела стекло—полимер и, наконец, через любую защитную пленку на стекле в местах, не покрытых смолой. С модифицированием свойств полимера и поверхности стекла водопроницаемость стеклопластика изменяется. Известную роль при этом играет межмолекулярное (когезионное) взаимодействие полимера, с увеличением которого затрудняется диффузия воды между макромолекулами. Таким образом, когезионная прочность различных пленок на стекле, в том числе образованных полимером или аппретом, определяет скорость диффузионного процесса, которая к тому же будет зависеть от гидрофильности поверхности. В этом направлении действие аппрета может быть сведено к образованию на стекле слоя с высокой когезией, имеющего плохое смачивание водой. Однако Цисман отмечает, что с этих позиций эффект аппретирования будет высок при гидрофобизации всей поверхности стекловолокон и краевом угле смачивания $\sim 90^\circ$, так как только при этом способность воды проникать в систему по законам капиллярности становится незначительной.

Останавливаясь на роли химических связей, Цисман отмечает, что для получения высокопрочного стеклопластика достаточно физических межмолекулярных сил, которые проявляются при хорошем смачивании и заполнении трещин на стекле связующим, то есть при достаточной площади контакта. Это утверждение согласуется со взглядами Тихомирова ⁶⁰. Однако Цисман ³⁵ и Дин ³⁸ считают, что образование химической связи смолы со стеклом желательно в тех случаях, когда необходимо повысить устойчивость пластика к воздействию агрессивной среды. Дин ³⁸ утверждает, что из всех сил, действующих между ионным твердым телом (стекло) и смолой, только ковалентные связи (50—100 ккал/моль) не ослабляются при действии воды. Для упрочнения материала не требуется большого числа химических связей; более того, оно нежелательно, поскольку их назначение на границе раздела состоит, по мнению Дина, в обеспечении одновременной работы гораздо более слабых ван-дер-ваальсовых сил. Химические связи по стерическим причинам обладают малой подвижностью, что при большом их числе приведет к напряженности в поверхностном слое полимера.

Кроме того, снижение прочности стеклопластиков после выдержки в воде в какой-то степени обусловлено пластификацией связующего. Если Цисман и Дин совершенно не затрагивают этого вопроса, то Поль ⁶⁵ придает ему первостепенное значение. Определив динамический модуль упругости стеклопластика при изгибе и модуль сдвига при кручении, ав-

тор⁶⁵ отнес изменение первого за счет нарушения адгезионных связей смолы с наполнителем, второго — за счет пластификации связующего.

Исследование проводили на полиэфирном стеклопластике с винилтрихлорсиланом и продуктом А-172 в качестве аппретов. Поль показал, что выдержка пластика в кипящей воде приводит к более резкому изменению динамического модуля сдвига по сравнению с модулем упругости. Стабилизирующее влияние аппрета гораздо ярче проявляется при испытаниях на сдвиг. Таким образом, автор полагает, что действие воды на стеклопластик определяется, в первую очередь, ее пластифицирующей способностью и проводит аналогию между водой и ацетоном, при воздействии которого аппрет также оказался полезен. Данное исследование⁶⁵ было проведено, по сути дела, на одном объекте (полиэфирный стеклопластик) и, поэтому трудно переносить столь уверенно высказанную точку зрения автора на другие системы, для которых действие воды может проявиться иначе, например, вследствие изменения химического состава смол и вообще их специфики.

Кларк и Плудемен²¹, а также Вандербилт⁶⁶ полагают, что слой аппрета, связанный химически со смолой, взаимодействует со стеклом посредством связей, легко склонных к рекомбинации, в результате чего аппрет как бы перемещается по поверхности стекла, снимая местные напряжения. В качестве возможных связей авторы²¹ рассматривают водородные и одиночные силоксановые связи, которые могут образовываться при взаимодействии поверхностных силанольных групп стекла с алкоксильными или силанольными группами аппрета.

Авторы полагают, что одиночные $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ связи способны к рекомбинации, а водородные связи предотвращают оттеснение аппрета водой. Хотя последнее утверждение нельзя принять^{35, 38}, тем не менее вклад водородных сил в упрочнение связи на границе раздела смолы — аппрет — стекло не вызывает сомнения. Мнение авторов²¹ о «рассасывании» местных напряжений слоем аппрета перекликается с точкой зрения Хоопера⁴³, на которой мы уже останавливались.

Таким образом, встает вопрос о характере связей между стеклом и аппретом. Авторы^{53, 57, 58} приводят доводы в пользу химической (силоксановой) связи, образующейся при взаимодействии алкоксильных и гидроксильных групп аппрета с поверхностными гидроксилами стекла или кремнезема. Приняв такой механизм, легко объяснить повышенную водостойкость стеклопластиков, модифицированных гидрофобно-адгезионными соединениями, поскольку связь $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ гидролитически устойчива.

VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛИКАТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ПРОСТЕЙШИМИ АНАЛОГАМИ АЛКИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ

Перед анализом упомянутых работ остановимся на химии поверхности кремнезема как ближайшей модели стекла, и ее взаимодействии с некоторыми силанами. Известно^{67, 68}, что гидроксильный покров SiO_2 включает в себя различные типы ОН-групп: изолированные, или свободные, расстояние между которыми составляет 5,2—5,4 Å или во всяком случае больше 3,1 Å; парные гидроксилы, связанные между собой водородной связью, расстояние между ними 2,52—2,60 Å; группировки из 3—4 гидроксильных, связанных водородной связью. Кроме того, на поверхности SiO_2 содержится полимолекулярная пленка воды, основными центрами адсорбции которой, по мнению одних авторов⁶⁸⁻⁷¹ являются связанные ОН-группы и координационно-ненасыщенные атомы кремния (участки с группировками из 3—4 связанных гидроксильных), по мнению

других ^{72, 73} — свободные ОН-группы. Количественная оценка ⁶⁷ показала, что на поверхности аэросила, не содержащего адсорбированной воды, концентрация свободных гидроксидов составляет 2,6 гр./100 Å², связанных — 2,2 гр./100 Å².

Образование водородной связи между ОН-группами на поверхности SiO₂ изменяет их свойства. Во-первых, эти гидроксиды гораздо менее склонны к какому-либо взаимодействию — специфической адсорбции или хемосорбции — с органическими веществами ^{67, 72}; во-вторых, более подвержены удалению с поверхности SiO₂ при термической обработке ^{71, 74}, в результате которой часть связанных ОН-групп переходит в свободные.

В ИК-спектрах поглощения SiO₂ (кремнезем, аэросил, пористое стекло) колебаниям О—Н-связи свободных гидроксидов принадлежит узкая полоса 3750—3745 см⁻¹ ^{67, 69, 71}, связанных — широкая полоса в области 3750—3000 см⁻¹ ⁶⁷, далее следуют полосы О—Н-колебаний молекул адсорбированной воды, занимающие в случае кремнезема область 3750—2800 см⁻¹ ⁷². В кристаллизующихся стеклах все отмеченные полосы смещены в низкочастотную часть спектра ^{75, 76}, например, колебаниям свободных гидроксидов отвечает полоса 3500—3640 см⁻¹. Кроме того, возможно появление новых полос ⁷⁵, обусловленных образованием экстремально сильных Н-связей между ОН-группами в стеклах с невысоким содержанием SiO₂ (например, ниже 62%).

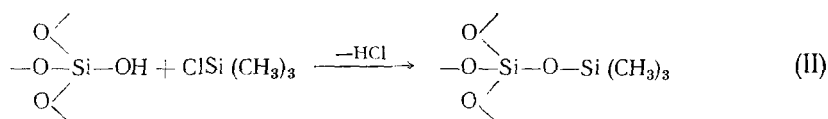
Изменение интенсивности полос колебаний, отвечающих различным типам ОН-групп, позволяет судить о механизме взаимодействия некоторых веществ с поверхностью SiO₂. В частности, Киселев с сотр. ^{67, 72, 77} показали, что при адсорбции ароматических соединений (бензол, толуол и др.) и спиртов (метанол, этанол) интенсивность полосы поглощения свободных ОН-групп резко падает. Кроме того, удаление последних с поверхности уменьшает ее адсорбционную активность к перечисленным соединениям. Интенсивность полосы 3750 см⁻¹ убывает уже при малом заполнении поверхности молекулами спирта, в то время как интенсивность полосы связанных гидроксидов вообще не изменяется ⁷². Следовательно, в специфической адсорбции спиртов принимают участие лишь свободные ОН-группы поверхности. Сидоров ⁷¹ считает, что связанные гидроксиды участвуют в этом взаимодействии, начиная с 550°. Однако эта температура настолько высока, что практически удаляет все связанные ОН-группы, обогащая поверхность свободными ^{67, 74, 78}.

Уменьшение интенсивности полосы свободных ОН-групп при обработке аэросила спиртами и полное ее исчезновение свидетельствуют ⁷² о реакции алкоксилрования на поверхности SiO₂, то есть об образовании поверхностных Si—О—С-связей. Вероятно, легкость алкоксилрования кремнезема спиртами послужила одной из предпосылок для создания представления о химическом взаимодействии поверхности SiO₂ со сложными окси- и алкокси-производными, в том числе с аппретами.

Ряд работ посвящен взаимодействию аэросила ^{67, 79–83}, силикагеля ^{78, 84}, стекловолокна ^{57, 58, 85} и микропористого стекла ⁸⁶ с органохлорсиланами. Давыдов и др. ⁶⁷ показали, что обработка аэросила триметилхлорсиланом приводит к исчезновению полосы свободных гидроксидов (3750 см⁻¹) и не изменяет полос поглощения, относящихся к связанным. Это явление авторы объясняют двумя причинами: во-первых, энергетической (для разрушения Н-связи поверхностных гидроксидов необходима определенная энергия; теплота же реакции с триметилхлорсиланом составляет лишь 11 ккал/моль); во-вторых, стерическими препятствиями (площади, занимаемые 1 триметилсилильной группой и 1 свободным гидроксидом вместе с 1 связанным, примерно равны, т. е. оставшиеся

молекулы хлорсилана не смогут приблизиться к связанным ОН-группам после того, как более активные свободные гидроксилы вступят в реакцию).

Появление в ИК-спектрах модификаций SiO_2 , обработанных триметилхлорсиланом^{85, 86}, полос поглощения в области валентных C—H -колебаний (2970 см^{-1}) и их сохранение после отмывки растворителем и длительного вакуумирования позволило авторам сделать вывод о химическом взаимодействии на поверхности SiO_2 :



Приведенная реакция отражает единственно возможное превращение алкилмонохлорсилана на поверхности SiO_2 , в результате которого образуется органосилильное покрытие. Побочным процессом является гидролиз триметилхлорсилана с последующей конденсацией в димер. Однако получаемый при этом гексаметилдисилоксан легко удаляется при вакуумировании. Также однозначно можно интерпретировать результаты обработки аэросила диметилгидридхлорсиланом⁸³, содержащим лишь одну функциональную группу ($-\text{Cl}$), способную к химическим превращениям.

Свойства триметилсилильного (ТМС) покрова на SiO_2 были изучены адсорбционным^{79–81, 84}, хроматографическим^{78, 84} и масс-спектрометрическим⁸⁷ методами. Борисенко, Киселев и др.⁸⁴ показали, что в результате обработки силикагеля триметилхлорсиланом (ТМХС) в отсутствие следов воды (сухой силикагель запаивали в ампуле с ТМХС) при повышенной температуре на поверхности образуется наиболее однородный ТМС-покров. Содержащиеся в нем дефекты допускают проникновение лишь малых молекул ацетона к остаточным ОН-группам поверхности. Для более крупных молекул бензола, склонных к специфическому взаимодействию с поверхностью SiO_2 ⁷⁷, эти дефекты оказываются уже недоступными. Уменьшение удерживаемых объемов бензола на поверхности в 50 раз и снижение теплоты адсорбции с 11 до 6 ккал/моль в результате ее триметилсилирования⁸⁴ говорят о том, что изменилась сама природа адсорбционного процесса. Если на гидроксильированной SiO_2 наблюдается специфическая адсорбция бензола, то на триметилсилированной — неспецифическая. Полученные результаты позволяют говорить не только о коренном изменении поверхностных свойств SiO_2 , но и о полном экранировании остаточных гидроксильных ТМС-покровом (в данном режиме обработки), в результате чего исключается какое бы то ни было их взаимодействие с веществами, молекулы которых по своим размерам не уступают молекулам бензола. Об этом же свидетельствует сопоставление площадей, приходящихся на 1 ТМС-, 1 свободную и 1 связанную ОН-группы⁶⁷.

Иные результаты отмечались⁸⁴ при обработке силикагеля диметилдихлорсиланом (ДМДХС): удерживаемый объем бензола по сравнению с исходной поверхностью изменился примерно в 10 раз. Однако, последняя величина плохо воспроизводилась вследствие того, что ДМДХС образовывал полимер — полидиметилсилоксан. Последний, как считают авторы⁸⁴, ухудшает однородность органосилильного покрова. Большое влияние побочных процессов на характер и степень модифицирования поверхности SiO_2 становится еще более очевидным, если учесть, что ДМДХС взаимодействует с двумя типами поверхностных гидроксильных.

Помимо свободных ОН-групп в реакции с атомами Si участвует часть связанных гидроксидов⁶⁷, то есть по сравнению с обработкой ТМХС поверхность SiO_2 должна была бы претерпевать более глубокие изменения. Этого, однако, не происходит⁸⁴, ибо реакция, аналогичная приведенной на схеме (II), не является единственной.

Подробно взаимодействие дихлорсилана с поверхностью аэросила изучали Бурушкина, Чуйко и др.⁸² на примере винилметилдихлорсилана (ВМДХС). Обработку аэросила парами ВМДХС при различных температурах (20—400°) оценивали по изменению интенсивности ряда полос в ИК-спектре модифицированного аэросила. При этом было отмечено влияние температуры, времени обработки и предварительной дегидратации аэросила. Так, вакуумирование аэросила при 200° перед обработкой увеличивало число привитых к поверхности силанольных групп. Переход к более высоким температурам — 400 и 500° последовательно уменьшал их количество. Увеличение в первом случае обусловлено, по мнению авторов, освобождением возмущенных Н-связью силанольных групп. При этом, очевидно, имеется в виду разрушение водородных связей между ОН-группами поверхности и молекулами адсорбированной воды. Уменьшение во втором случае вызвано потерей некоторой доли силанольных групп поверхностью и, следовательно, уменьшением активных центров. Поскольку при 400—500° происходит удаление только связанных ОН-групп^{67, 71, 74}, ВМДХС при взаимодействии с поверхностью SiO_2 затрагивает не только свободные, но и связанные гидроксиды. Полученные авторами⁸² кинетические кривые позволяют трактовать этот процесс как хемосорбцию, считая реакционными центрами силанольные группы. При этом условия проведения опыта исключали образование полисилоксанового полимера, в результате чего удалось последовательно рассмотреть химическое взаимодействие на поверхности.

VII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА И КРЕМНЕЗЕМА С РЕАЛЬНЫМИ АППРЕТАМИ

Методы изучения реакций простейших органосиланов были использованы при исследовании взаимодействия реальных аппретов с поверхностью SiO_2 ^{53, 57, 58, 88—91}. Авторы^{53, 57, 58} отмечают присутствие в ИК-спектре аппретированного стекловолокна новых полос, принадлежащих аппрету: валентных С—Н-колебаний в области 3000—2800 см^{-1} ⁵³ и колебаний винильной группы — 3070—3055 см^{-1} ^{57, 58}. Длительная отмывка стекловолокна растворителем (не менее 30 час.), последующее вакуумирование (10⁻³ мм рт. ст. в течение 2 час. при 200°) и кипячение в слабощелочной среде (0,5%-ный раствор аммиака, 2 часа) не оказывают заметного влияния на характер появившихся полос⁵³. Стойкость привитых групп является, по мнению авторов^{53, 57, 58}, доказательством образования химической связи аппрета со стеклом, поскольку никакие другие связи не способны удержать слой аппрета на поверхности в столь жестких условиях. Наиболее вероятной реакцией в рассматриваемых системах является взаимодействие галонидной, гидроксильной или алкоксильной групп аппрета с силанольными группами стекла. Следуя этой схеме, авторы приходят к заключению о возможности образования силоксановой связи на границе аппрет — стекло.

Такой вывод был вполне обоснован при изучении взаимодействия ТМХС с поверхностью SiO_2 ⁸⁶. Используемые в работах^{53, 57, 58} соединения — аппрет ГВС-9, винилтрихлорсилан, исходный и частично гидролизированный винилтриэтоксисилан — полифункциональны. ГВС-9 содержит у атома кремния три $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ -группы, остальные — три га-

лоидных, этоксильных или гидроксильных группы. Методика эксперимента, предельно моделирующая поведение аппрета на поверхности реального наполнителя, никак не исключала каких-либо дополнительных превращений, связанных с гидролизом и конденсацией использованных соединений. Поскольку все аппреты^{53, 57, 58} были трехфункциональны, в результате их превращения не исключено образование сетчатых полисилоксанов.

Венде и Геде^{57, 58} показали, что обработка стеклоткани хлор-производным винилсилана приводит к образованию привитого соединения, устойчивого в вакууме при 300° (1 час). Обработка этокси-производным не дает полосы 3060 см^{-1} в ИК-спектре стеклоткани, прогретой затем при 100°. Однако частичный гидролиз винилтриэтоксисилана приводит к появлению полосы винильных групп, хотя ее интенсивность гораздо меньше, чем в случае обработки винилтрихлорсиланом. Авторы трактуют свои наблюдения различной способностью Cl-, OH- и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -групп к образованию химической связи с поверхностью стекла. При этом они не останавливаются на том, что описанная картина находится в полном соответствии со способностью взятых соединений к полимеризации: Cl-группы легко гидролизуются уже на воздухе, а для алкоксильных требуются определенные условия; в связи с этим пришлось прибегнуть к гидролизу этоксисилана до нанесения на поверхность стекла. Этот процесс ускоряется в щелочной среде; вероятно, поэтому Никонова⁵³ отмечает, что к щелочному стекловолокну аппреты прививаются в большей степени, чем к бесщелочному. Превращение пусть небольшой части молекул аппрета в сетчатый полисилоксан и адсорбция его стекловолоком приводят к образованию полимера на стеклянной поверхности, который, во-первых, нерастворим, поскольку он сетчатый и во-вторых, термостоек, как все полисилоксаны. Те структурные группы, которые авторы рассматривали в ИК-спектрах, входят в состав как исходного аппрета, так и полимера, образующегося на его основе. Таким образом, результаты работ^{53, 57, 58} не вызывают сомнения в образовании на поверхности стекла привитых соединений, устойчивых к различным воздействиям, но никак не определяют их природу и характер взаимодействия с поверхностью. Однозначный вывод об образовании Si—O—Si-связи между аппретом и стеклом при данной постановке эксперимента, по нашему мнению, необоснован.

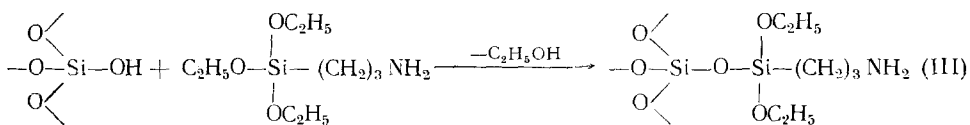
Более глубокие спектральные исследования были проведены в работах^{88–91}, выполненных в Институте физической химии АН УССР им. Л. В. Писаржевского. Условия эксперимента при этом в меньшей степени моделировали процесс аппретирования стеклонеполнителя, но позволяли глубже заглянуть в обуславливающий его механизм. Объектами исследования явились γ -аминопропилтриэтоксисилан, широко используемый аппрет и аэросил как модификация SiO_2 , удобная для спектральных исследований. Условия обработки широко варьировались: аэросил модифицировали как парами γ -аминопропилтриэтоксисилана (при 20–150°), так и разбавленными его растворами в бензоле (при 20–80°). Определявшаяся при этом статистическая обменная емкость (СОЕ) характеризовала концентрацию привитых к поверхности групп. В ИК-спектрах модификаций аэросила были рассмотрены, кроме валентных C—H-колебаний (3000–2800 см^{-1}), ассиметричные (3367 см^{-1}) и симметричные (3288 см^{-1}) N—H-колебания первичной аминогруппы^{88, 89} и O—H-колебания поверхностных гидроксильных групп.

Основные выводы о механизме присоединения аппрета к поверхности SiO_2 авторы делают, основываясь на нерастворимости и высокой термостойкости привитого соединения в вакууме (300° при 10^{-4} мм рт.

ст.), уменьшении и полном исчезновении полосы свободных гидроксидов поверхности (3750 см^{-1}) по мере увеличения СОЕ образцов^{88, 89} и, наконец, на снижении концентрации этокси-групп в поверхностном соединении⁹⁰. В последнем случае расчет проводили, используя результаты анализа образцов на углерод. Концентрацию этоксигрупп определяли, вычитая из общего содержания углерода углерод пропильных групп; количество последнего рассчитывали, основываясь на концентрации NH_2 -групп.

В работе⁹⁰ представлены данные, согласно которым, по мере увеличения СОЕ образцов, соотношение аминных и этоксильных групп изменяется от 1 : 2 до 1 : 1. Поскольку теоретически для исходного вещества оно составляет 1 : 3, очевидно, что молекулы аппрета частично теряют этоксильные группы в процессе превращения на поверхности.

Основываясь на сделанных наблюдениях^{88, 89}, авторы приводят схему реакции на поверхности:



Таким образом, обладая дополнительными сведениями о содержании структурных групп на поверхности аэросила, авторы делают тот же вывод об образовании силоксановой связи, что и в работах^{53, 57, 58}. Принципиальную возможность образования сшитого полисилоксана на основе γ -аминопропилтриэтоксисилана они не рассматривают, а также не останавливаются на склонности его к гидролизу в условиях обработки.

Тем не менее этот процесс интересен уже тем, что приводит к уменьшению содержания этоксигрупп в привитом слое, а следовательно, должен учитываться при интерпретации результатов⁹⁰. Кроме того, отсутствие полосы 3750 см^{-1} в спектрах модифицированного аэросила не говорит однозначно об участии свободных гидроксидов поверхности в реакции (III), поскольку авторы наблюдали и другие полосы O—H -колебаний, например, полосу 3690 см^{-1} ⁸⁹. Последняя относится к связанным OH -группам⁶⁷, и ее присутствие может означать переход свободных гидроксидов в связанные вследствие специфической адсорбции взятого соединения на поверхности. Очевидно, в связи с этим авторы⁹⁰ методами дейтериеобмена и масс-спектропии определили концентрацию гидроксидов аэросила, сопоставив ее с содержанием на поверхности аэросила NH_2 -групп. При этом выяснилось, что по мере увеличения статистической обменной емкости (СОЕ) до некоторой величины, содержание OH -групп убывает. Дальнейшее увеличение концентрации NH_2 -групп в 2,5 раза практически не изменяет содержания гидроксидов на поверхности (см. табл. 2). Таким образом, встает вопрос о неполной реализации механизма взаимодействия, предложенного авторами (схема III). Каким образом удастся привить к поверхности SiO_2 2,82 ммоль $\text{NH}_2/\text{г}$, если, начиная с концентрации 1,14 ммоль $\text{NH}_2/\text{г}$, гидроксиды на поверхности не принимают участия в этом процессе? Очевидно, ответ может быть получен, если допустить способность самостоятельного превращения молекул аппрета и образования его полимерных производных на поверхности аэросила. Причем трудно сказать, в каком соотношении эти процессы находятся между собой. Контролировать их по изменению содержания этоксильных групп вряд ли представляется возможным, поскольку превращение аппрета — будь то этерификация на поверхности (схема III) или соконденсация молекул — сопряжено с выделением

ТАБЛИЦА 2

Результаты масс-спектрометрического анализа аминоорганосилов после дейтериеобменов ⁹⁰

Температура тренировки, °С	СОЕ образца после трени- ровки (15 час), ммоль/г	Время обмена, час.	Общее коли- чество центров на поверхнос- ти, способных к обмену, ммоль/г	Количество центров, при- ходящихся на группы, ммоль/г	
				NH ₂	ОН
200	0,14	2	1,49	0,28	1,21
200	0,39	2	1,51	0,78	0,73
200	0,57	2	1,52	1,14	0,38
200	0,93	3	2,20	1,86	0,34
200	1,41	3	3,18	2,82	0,36

этанола, легкость взаимодействия которого с поверхностью SiO₂ показана в работах ⁷⁹⁻⁸¹. Авторы ⁹⁰ после обработки аэросила парами γ-аминопропилтриэтоксисилана при 150° отмечали появление в ИК-спектре полосы 2985 см⁻¹, которая соответствует асимметричным колебаниям метильной группы при наличии связи C₂H₅—O. Таким образом, помимо перечисленных реакций возможно еще этоксилирование поверхности, которое, как пишут авторы ⁹⁰, протекает, вероятно, наряду с основными процессами, а при благоприятных условиях начинает все более преобладать. Отсутствие полосы 2985 см⁻¹ в случае других модификаций аэросила не может служить полным доказательством исключения реакции этоксилирования, поскольку концентрация привитых C₂H₅O-групп, вероятно, при этом мала, а на характеризующую их полосу (2985 см⁻¹) накладывается сильная полоса валентных C—H-колебаний (2935 см⁻¹).

Следовательно, взаимодействие этанола, являющегося продуктом гидролиза и конденсации этоксисилана, с поверхностью SiO₂ должно привести как к снижению концентрации поверхностных гидроксильных групп, так и к изменению соотношения аминных и этоксильных групп в привитом соединении (в сторону его уменьшения). Авторы ⁹⁰ трактуют результаты своих экспериментов, в том числе приведенные в табл. 2, исключительно как следствие конденсации этоксигрупп силана с силанольными группами SiO₂. Однако, на наш взгляд, все наблюдавшиеся явления могут быть обусловлены и другими процессами: во-первых, гидролизом и конденсацией трехфункционального аппрата в сшитый полимер, адсорбирующийся на поверхности SiO₂, и во-вторых, этоксилированием поверхности аэросила за счет выделения этанола в течение первого процесса. Однозначность вывода авторов об образовании химической связи аппрата с поверхностью SiO₂ вызывает сомнения, поскольку отмеченные ими явления могут быть объяснены и другими процессами.

Интересно исследование Тертых, Чуйко и др. ⁹¹, посвященное участию NH₂-групп во взаимодействии γ-аминопропилтриэтоксисилана с поверхностью аэросила. Эту группу характеризовали двумя полосами поглощения — 3380 и 3305 см⁻¹, которые перемещались в коротковолновую часть спектра после вакуумирования образца при 450°, занимая соответственно частоты 3500 и 3425 см⁻¹. Столь существенное смещение полос авторы объясняют разрушением водородной связи между первичными аминогруппами аппрата и свободными гидроксильными SiO₂. Эта связь достаточно устойчива, поскольку разрушается лишь после вакуумирования при 450°, когда происходит отщепление гидроксильных, образовывавших водородные связи с NH₂-группами, то есть «удаление од-

ного из компонентов комплекса с водородной связью». Пока не произойдет разрушения последней, аминоорганосилоксан не принимает участия в специфическом адсорбционном взаимодействии с метанолом и ацетоном. После ее разрушения эти вещества адсорбируются поверхностью, приводя к уширению полосы 3425 см^{-1} .

Полученные результаты⁹¹ показывают, что аминная группа аппретов способна взаимодействовать с поверхностью SiO_2 , приводя к образованию достаточно стойкой связи. Безусловно, этот вывод пока что можно отнести лишь к изученному γ -аминопропилтриэтоксисилану. Другие аминоалкоксисиланы в этом отношении не были изучены. Проведение подобного исследования позволило бы не только установить возможность взаимодействия аппретов с поверхностью SiO_2 через аминную группу, но и выявить влияние заместителей у атома азота на ее склонность к поверхностной реакции.

Авторы⁹² показали, что аналоги реальных аппретов — алкиламиноэтоксисиланы, содержащие одну этоксильную группу в молекуле, — действительно вступают в химическое взаимодействие с поверхностью кремнезема. Доказательством этого служит сохранение полос валентных C-H -колебаний в спектре аэросила после его экстракции и вакуумирования при высокой температуре. Образование каких-либо термостойких производных алкиламиносилана, не привитых к поверхности, было при этом исключено, благодаря его монофункциональности. Использование модельных соединений позволило авторам⁹² сделать вывод о возможности химического взаимодействия этоксильной группы алкиламиносилана с поверхностными гидроксильными группами аэросила.

Трудно сказать, в какой степени этот процесс реализуется в случае аппретов, содержащих в молекуле 2—3 этоксильных группы и склонных к более сложным превращениям. Поскольку именно эти соединения оказались эффективными для практического применения, большой интерес представляло бы рассмотрение их склонности к полимеризации в контакте с поверхностью стекла и выяснение вклада этого процесса в общую картину превращения аппрета на поверхности.

* * *

Представленный читателю обзор был написан в начале 1969 г. за время его подготовки к публикации появилось значительное число работ, посвященных совершенствованию применения гидрофобно-адгезионных соединений в полимерных материалах и расширению сферы их использования^{93–97}. В работах^{93, 94} предлагают использовать аппреты и активные добавки не только в стеклопластиках, но и в клеевых соединениях, покрытиях и прессматериалах. Появились новые модификаторы, повышающие адгезию в наполненных полимерах, например, аппреты на основе модифицированных эпоксидных смол⁹⁸ и новые кремнийорганические азотсодержащие соединения⁹⁹.

Гидрофобно-адгезионные вещества находят применение в наиболее новых и перспективных типах композиционных материалов, например, в стеклопластике на основе термостойкой полиимидной смолы¹⁰⁰ и в углепластиках¹⁰¹. В работе¹⁰⁰ представлены свойства стеклопластиков на основе полиимидного связующего, полученного взаимодействием диангида 3,4,3',4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты с *m*-фенилендиаминном. В качестве наполнителя использовали стеклоткань S-994, поверхность которой модифицировали тремя способами: подвергали термической обработке, аппретировали продуктом А-1100 после термообработки

и обрабатывали продуктом HTS в процессе вытягивания стеклянных волокон. Присутствие модификатора на стеклоткани резко повысило водостойкость материала: сохранение его прочности при изгибе составило после 2-часовой выдержки в кипящей воде 90—99%, в то время как стеклопластик на термообработанной стеклоткани сохранял лишь 45% начальной прочности. Вторым, не менее важным моментом, явилось резкое повышение исходной прочности полиимидного стеклопластика в результате модифицирования наполнителя продуктами А-1100 и HTS. Прочность материала при изгибе в сухом состоянии изменилась при этом с 2140 кг/см^2 до $3060\text{—}3670 \text{ кг/см}^2$. Таким образом, перспективность модифицирования полиимидных стеклопластиков аппретом для повышения их исходной прочности и водостойкости не вызывает сомнения. Однако возникает проблема сохранения прочности материала при высоких температурах, поскольку первостепенным требованием к полиимидным стеклопластикам остается их теплостойкость. В работе¹⁰⁰ показано, что аппретирование стеклоткани продуктом А-1100 отрицательно влияет на прочность материала в процессе его термостарения при 316° , а использование продукта HTS приводит к резкому снижению прочностных показателей, начиная с 300 часов старения при этой температуре. Вероятно, работы исследователей будут направлены на создание таких методов стабилизации полиимидных стеклопластиков, когда наряду с повышением водостойкости материала удастся сохранить его теплостойкость.

До сих пор алкилалкоксисиланы использовали в полимерных материалах, наполненных стеклом, кремнеземом, кварцем и т. п. Однако Харрис и др.¹⁰¹ нашли эффективный способ применения гидрофобно-адгезионных соединений в углепластиках. Авторам удалось значительно упростить полиэфирный углепластик, нанося алкоксисиланы с эпоксидными группами в органическом радикале (А-186 и А-187) на поверхность угольного волокна, предварительно выдержанного 2 часа в кипящем 70%-ном растворе HNO_3 . Использование в пластике окисленных волокон уже повышает его прочность, дополнительное же их аппретирование приводит к дальнейшему росту прочности при растяжении ($63,7$ против $56,6 \text{ кг/мм}^2$), изгибе ($53,0$ против $47,5 \text{ кг/мм}^2$) и сдвиге ($2,77$ против $2,52 \text{ кг/мм}^2$). Упрочнение материала за счет окисления и аппретирования угольных волокон по результатам испытания на сдвиг составляет 35% ($2,77 \text{ кг/мм}^2$ против $2,06 \text{ кг/мм}^2$). Для того, чтобы добиться такого же улучшения только за счет окисления угольных волокон в кипящей HNO_3 , потребовалось бы увеличить время их выдержки в кислоте с 2 до 24 часов. Предварительное окисление угольных волокон в водной среде приводит, по мнению авторов, к образованию на их поверхности гидроксильных групп и взаимодействию с силановым аппретом по механизму, аналогичному тому, который наблюдается для стеклопластиков. Однако изучая характер разрушения образцов методом сканирующей электронной стереоскопии, авторы¹⁰¹ отметили особенности отрыва поверхности аппретированного угольного волокна от массы связующего. На поверхности аппретированного стекла при этом обычно остается слой аппрета или связующего³⁷. Поверхность же угольного волокна, вырванного из полимерной матрицы, не содержала следов аппрета и целиком походила на неаппретированную. Авторы¹⁰¹ объясняют это тем, что аппрет образует со связующим более прочную связь, чем с угольным волокном.

Таким образом, помимо использования в новых типах смол гидрофобно-адгезионные соединения начинают использовать в сочетании с новыми видами наполнителей. Не случаен поэтому интерес исследовате-

лей к химизму взаимодействия этих модификаторов с различного рода поверхностями. Броун, Королев и др.¹⁰², оценив по ИК-спектрам содержание привитых групп на поверхности TiO_2 (анатаз, рутил), показали¹⁰³, что в отличие от SiO_2 к ней прививается одинаковое количество триметилсилильных групп независимо от того, чем обрабатывают поверхность TiO_2 — триметилхлорсиланом или триметилэтоксисиланом. Кроме того, авторы наблюдали на поверхности TiO_2 , обработанной триметилхлор- и триметилацетоксисиланами, образование карбоксилатов.

Расширилась информация о взаимодействии простейших алкилалкоксисиланов с поверхностью SiO_2 . Авторы¹⁰³, изучив взаимодействие аэросила с триметилэтокси-, ацетокси- и хлорсиланами, охарактеризовали относительную их активность и прочность удерживания на SiO_2 по поверхностной концентрации привитых триметилсилильных групп. После обработки аэросила парами диметилдиметоксисилана¹⁰⁴ в спектре образца, кроме полосы СН-колебаний триметилсилильной группы (2965 см^{-1}), наблюдали полосу 2953 см^{-1} , которая наряду с первой не исчезла после вакуумирования образца при 450° . Появление полосы 2853 см^{-1} объясняют¹⁰⁴ прививкой метоксильных групп к поверхности SiO_2 . Действительно, в спектре аэросила, обработанного метанолом, присутствует полоса 2857 см^{-1} . Таким образом, авторы¹⁰⁴ показали, что наряду с основным процессом взаимодействия диметилдиметоксисилана с SiO_2 [аналогично схеме (III)] имеет место побочная реакция, при которой выделившийся метанол реагирует с гидроксилами поверхности. О возможности такого взаимодействия говорилось выше (см. стр. 2070), работа¹⁰⁴ дает экспериментальное подтверждение.

Джохэнсон и др.^{105, 106} проследили взаимодействие органосиланов с поверхностью кремнезема и бесщелочного стекла, введя в молекулу вещества меченый атом ^{14}C . Оказалось, что на поверхности стекла адсорбируется больше триметилхлорсилана (ТМХС), чем на кремнеземе. Однако при выдержке стекла в кипящей воде или при обмене с немечеными молекулами ТМХС количество первично адсорбированных молекул сильно уменьшается. Это позволило предположить, что взаимодействие ТМХС со стеклом не ограничивается химической реакцией с поверхностными ОН-группами, а включает в себя адсорбционное взаимодействие дополнительных молекул вещества с поверхностными ионами металлов. В отличие от ТМХС, триметилсиланол легко удаляется с поверхности кремнезема. На этом основании считают, что к поверхности SiO_2 триметилсиланол присоединяется через водородные связи между гидроксилами кремнезема и вещества. Однако используя аммиак в качестве катализатора силанольной конденсации, авторы добились того, что молекулы триметилсиланола, адсорбированные на поверхности SiO_2 , не обменивались с находящимися в растворе. После десорбции на кремнеземе сохранялось 90% привитых молекул вместо 20%, которые наблюдали в отсутствие аммиака. Таким путем был осуществлен переход от водородной к химической связи вещества с поверхностью SiO_2 .

На примере гексаметилдисилазана авторы¹⁰⁵ показали активное влияние адсорбированной воды на превращение органосилоксанов, находящихся в контакте с поверхностью стекла. С этой целью воду, адсорбированную стеклом, замещали на $^3\text{H}_2\text{O}$ и контролировали изменение ее количества при реакции с гексаметилдисилазаном. Было установлено, что вода приводит к его превращению в триметилсиланол, который образует в присутствии выделившегося аммиака химическую связь со стеклом.

Большое внимание гидролизу аппретов на стеклянной поверхности уделяют Дели и Родригез¹⁰⁷. По их мнению, этот процесс предшествует

взаимодействию реальных аппретов с поверхностью стекла, а полнота его проведения влияет на свойства стеклопластиков. Авторы контролировали гидролиз винилтриэтоксисилана (А-151), оксипропилтриметоксисилана (А-174) и амилтриметоксисилана (У-2815) по изменению интенсивности хроматографического пика негидролизованного аппрета при контакте его со стеклом. Щелочные ионы стекла катализировали гидролиз аппретов, причем особенно сильно их действие проявилось по отношению к А-151, молекулы которого, имея меньшие размеры, легче всего приближались к щелочным ионам поверхности¹⁰⁷. Аппретирование стекла продуктом А-151 проводили в различных условиях. В первом случае в раствор аппрета вводили только частицы стекла, во втором — вначале добавляли уксусную кислоту, а затем стекло, в третьем — вводили стекло, а затем уже раствор подкисляли. Наиболее глубоко гидролиз аппрета протекал во втором случае, причем его полнота отразилась на механических свойствах полистирола, наполненного аппретированным стеклом. Полимер имел наибольшую прочность при изгибе (510 кг/см^2) в том случае, когда содержал частицы стекла, аппретированные в отсутствие кислоты, т. е. когда гидролиз аппрета проходил недостаточно полно. В том же случае, когда полнота гидролиза аппрета была наибольшей, прочность наполненного полимера имела минимальное значение (440 кг/см^2). Авторы¹⁰⁷ объясняют это тем, что аппрет, гидролизованный под действием уксусной кислоты, осаждается на поверхности стекла лишь спустя некоторое время. При этом, вероятно, на стекле создается слой аппрета, обеспечивающий менее эффективное взаимодействие полимера с наполнителем.

Появились новые работы^{108–110}, в которых рассматриваются адсорбция воды на SiO_2 , ее влияние на смачивание и адгезию силикатных поверхностей¹¹¹, оцениваются разрушающее влияние воды на стеклопластик и возможность его уменьшения за счет гидрофобно-адгезионных соединений^{112–114}. По мнению авторов¹¹², вода нарушает связи на границе полиэфирная смола — стекло за счет сжатия связующего, что является следствием выщелачивания из смолы веществ с низким молекулярным весом. В общем виде действие воды на стеклопластики, как полагает Икинс¹¹³, заключается в том, что, проникая в материал, она повышает жесткость слоя смолы, находящегося на поверхности стекла. Это снижает способность поверхностного слоя полимера рассасывать напряжения, которые возникают при образовании трещин и их распространении к поверхности наполнителя. Кроме того, вода, разрывая гидrolитически нестойкие связи между стеклом и смолой, нарушает плотность упаковки макромолекул связующего в поверхностном слое, в результате чего обеспечивается доступ воды в остальную часть материала. Авторы^{112, 113} считают, что использование аппретов снижает разрушающее действие воды на стеклонеполненные полимеры.

Гаранина, Семенова и др.¹¹⁴ показали, что свойства стеклопластика как в сухом, так и в мокром состоянии удается повысить, если стеклоткань перед изготовлением материала подсушивать 1,5 часа при 80° . Такое удаление воды с поверхности наполнителя снижает количество и размеры микродефектов (пор) в материале. Сделанное авторами наблюдение особенно существенно, если учесть, что нанесение на стеклоткань большинства аппретов, например аминоалкилэтоксисиланов¹¹⁴, значительно увеличивает количество воды, адсорбированной на поверхности стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, ДАН, **49**, 354 (1945).
2. А. К. Буров, Г. Д. Андреевская, Стекловолоконистые анизотропные структуры, Изд. АН СССР, М., 1952.
3. Ю. С. Липатов, Высокомол. соед., **5**, 290 (1963).
4. Ю. С. Липатов, Я. Б. Василенко, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 113.
5. Ю. С. Липатов, Доклад на XVII конф. по высокомолекулярным соединениям, МГУ, 1969.
6. В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков, Т. В. Поличковская, Высокомол. соед., **9A**, 40 (1967).
7. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова Думка», Киев, 1967.
8. Ю. С. Липатов, Сб. Наполнители полимерных материалов, Изд. МДНТП, 1969, стр. 9.
9. В. В. Бодрова, И. В. Дрогалева, Б. А. Киселев, А. Я. Королев, Н. С. Лезнов, Я. И. Миндлин, Пласт. массы, **1963**, № 3, 30.
10. Я. Д. Аврасин, А. Я. Королев, Я. И. Миндлин, И. В. Дрогалева, А. И. Пригорев, Пласт. массы, **1960**, № 7, 31.
11. N. J. DeLollis, Adhesives Age, **11**, 21 (1963).
12. В. И. Алксне, К. П. Гриневич, И. Х. Якобсон, Механика полимеров, **1967**, 787.
13. В. Б. Лосев, М. С. Асланова, Н. Я. Войцехович, Ю. В. Мейтин, Г. Е. Фридман, Пласт. массы, **1967**, № 10, 61.
14. Н. Я. Войцехович, Я. И. Миндлин, В. В. Бородашкина, А. И. Кривоносов, Там же, **1968**, № 7, 44.
15. К. П. Гриневич, Сб. Производство и применение кремнийорганических соединений, ч. I, Изд. МДНТП, 1964, стр. 88.
16. Б. А. Киселев, В. В. Бодрова, Пласт. массы, **1963**, № 8, 36.
17. Б. А. Киселев, А. И. Михальский, В. В. Бодрова, Н. Г. Корбут, Сб. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков, «Наука», М., 1967, стр. 30.
18. B. M. Vanderbilt, J. J. Jaruzelsky, SPE Trans., **2**, 363 (1962).
19. S. Sterman, J. G. Marsden, Mod. Plast., **40**, 125 (1963).
20. M. C. Polniaszek, Adhesives Age, **11**, 25 (1968).
21. H. Clark, E. Plueddemann, Mod. Plast., **40**, 133 (1963).
22. M. H. Iellinek, N. D. Hanson, Там же, **35**, 178 (1958).
23. B. M. Vanderbilt, R. E. Clayton, Rubber Chem. and Technol., **38**, 379 (1965).
24. E. P. Plueddemann, Proc. 20 Anniversary Techn., Conf. SPI Reinforced Plast. Div., Chicago, 1965. РЖХим., **1967**, 18C410.
25. L.-H. Lee, J. Coll. and Interface Sci., **27**, 751 (1968).
26. S. Sterman, J. G. Marsden, Polymer Eng. and Sci., **6**, 97 (1966).
27. L. P. Biefeld, T. E. Phillips, Ind. Eng. Chem., **45**, 1281 (1963).
28. З. И. Бронштейн, Пласт. массы, **1962**, № 4, 27.
29. В. А. Берштейн, Л. В. Петрова, Там же, **1965**, № 11, 57.
30. Н. Н. Крючков, Сб. Применение стеклопластиков в машиностроении, изд. МДНТП, 1963, стр. 25.
31. Ю. В. Мейтин, Исследование химической модификации стеклянных волокон и получения новых видов прямых замасливателей для их производства, кандид. диссерт., МХТИ, М., 1968.
32. W. J. Eakins, Ам. пат. 3369926 (1968).
33. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Т. А. Волкова, Высокомол. соед., **4**, 1714 (1962).
34. M. Hagedorn, Kunststoffe, **52**, 605 (1962).
35. W. Zisman, Химия и технол. полимеров, **1966**, № 2, 39.
36. W. D. Bascom, J. B. Romans, Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Developm., **7**, 172 (1968).
37. A. S. Kenyon, J. Coll. and Interface Sci., **27**, 761 (1968).
38. R. Dean, Химия и технол. полимеров, **1966**, № 5, 124.
39. P. Landsman, J. Klunder, Kunststoffe, **54**, 791 (1964).
40. M. Vašta, V. Zvonar, Plast. Hmoty a Kaucuk, **1**, 261 (1964).
41. L. Skupin, Там же, **1**, 269 (1964).
42. X. T. Кортен, Разрушение армированных пластиков, «Химия», М., 1967.
43. R. Hoöber, Annual SPI, Conf., **11** Sec. 8B (1956).
44. P. W. Erickson, A. Volpe, E. R. Cooper, Mod. Plast., **41**, 141 (1964).
45. Ю. С. Липатов, Высокомол. соед., **10A**, 2737 (1968).
46. А. М. Пойманов, Исследование физико-хим. явлений, происходящих на границе стекловолокно-связующее и влияние их на прочность стеклопластиков, Кандид. диссерт., МАТИ, М., 1965.

47. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, *Механика полимеров*, 1965, № 3, 8.
48. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Ю. Н. Казанский, Там же, 1965, № 1, 26.
49. Г. Д. Андреевская, Там же, 1965, № 1, 93.
50. Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мужничева, Е. Э. Заборовская, *Сб. Структура, состав, свойства и формирование стеклянных волокон*, ч. 1, М., 1968, стр. 159.
51. Г. Д. Андреевская, *Высокопрочные ориентированные стеклопластики*, «Наука», М., 1966.
52. С. Н. Никонова, Л. И. Голубенкова, А. Н. Шабадаш, М. С. Акутин, *Пласт. массы*, 1966, № 3, 45.
53. С. Н. Никонова, Изучение физико-хим. процессов на границе стекло — аширет — связующее в стеклопластиках, Кандидат. диссерт., НИФХИ, М., 1967.
54. А. И. Кривонос, М. С. Акутин, С. Н. Никонова, Е. А. Лашкова, Л. И. Голубенкова, *Механика полимеров*, 1968, № 6, 1119.
55. А. И. Кривонос, *Метод получения стеклопластиков на основе карбамидных олигомеров*, Кандид. диссерт., МХТИ, М., 1968.
56. Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткина, Н. Б. Гусева, Б. А. Киселев, А. И. Михальский, В. Н. Степанова, *Высокомол. соед.*, 7, 1254 (1965).
- 56а. М. С. Акутин, А. И. Кривонос, *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*, 1968, вып. 57, стр. 133.
57. A. Wende, I. Gähde, I Intern. Tagung über Glasfaserverstärkte Kunststoffe und Epoxydharze, Berlin, 1965.
58. I. Gähde, A. Wende, *Plaste und Kautschuk*, 13, 22 (1966).
59. H. H. Reinsch, *Maschinenmarkt*, 74, 1656 (1968).
60. В. Б. Тихомиров, *ДАН*, 167, 867 (1966).
61. J. O. Outwater, O. Ozaltin, *SPE Trans.*, 2, 321 (1962).
62. С. И. Сильвестрович, М. И. Оганесова, А. Я. Карякин, *ДАН*, 178, 156 (1968).
63. В. А. Рябов, Н. И. Борисова, Е. Н. Куликова, Г. С. Калугина, *Стекло и керамика*, 1967, № 4, 4.
64. S. Reichel, *Plaste und Kautschuk*, 15, 501 (1968).
65. G. Pohl, Там же, 13, 16 (1966).
66. V. M. Vanderbilt, *Mod. Plast.*, 37, 125 (1959).
67. В. Я. Давыдов, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, *ЖФХ*, 38, 2047 (1964).
68. В. И. Квливидзе, *ДАН*, 157, 158 (1964).
69. Г. Д. Чукин, Л. А. Игнатьева, *Ж. прикл. спектроск.*, 8, 872 (1968).
70. Г. А. Бугнина, В. В. Серпинский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1966, 731.
71. А. Г. Сидоров, *Оптика и спектр.*, 8, 806 (1960).
72. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, *Коллоидн. ж.*, 30, 353 (1968).
73. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, *ЖФХ*, 40, 1470 (1968).
74. С. И. Кольцов, В. Б. Алесковский, Там же, 41, 665 (1967).
75. О. А. Троицкий, С. З. Шмурак, Там же, 40, 1310 (1966).
76. S. Horst, *Glass Ind.*, 47, 670 (1966).
77. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, *Кинетика и катализ*, 5, 939 (1964).
78. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, В. К. Чуйкина, К. Д. Щербакова, *ЖФХ*, 40, 140 (1966).
79. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова, *ДАН*, 124, 617 (1959).
80. И. Ю. Бабкин, В. С. Васильева, И. Н. Дрогалева, А. В. Киселев, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова, Там же, 129, 131 (1959).
81. И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев, А. Я. Королев, *ДАН*, 136, 373 (1961).
82. Т. Н. Бурушкина, А. А. Чуйко, Н. В. Хабер, Л. В. Манченко, *Теорет. и эксп. хим.*, 4, 570 (1968).
83. А. А. Чуйко, В. А. Тертых, В. А. Храновский, Ю. П. Егоров, Л. М. Роев, Там же, 2, 247 (1966).
84. И. В. Борисенко, А. В. Киселев, Р. С. Петрова, В. К. Чуйкина, К. Д. Щербакова, *ЖФХ*, 39, 2685 (1965).
85. С. Н. Никонова, Л. И. Голубенкова, А. Н. Шабадаш, М. С. Акутин, *Пласт. массы*, 1966, № 2, 27.
86. Л. И. Голубенкова, А. Н. Шабадаш, С. Н. Никонова, М. С. Акутин, *Высокомол. соед.*, 4, 1354 (1962).
87. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, В. П. Найдина, *ЖФХ*, 42, 2269 (1968).
88. В. А. Тертых, Т. Н. Бурушкина, А. А. Чуйко, *Сб. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов*, «Наукова Думка», Киев, 1965, стр. 85.
89. А. А. Чуйко, В. А. Тертых, Г. Е. Плавник, И. Е. Неймарк, *Коллоидн. ж.*, 27, 903 (1965).

90. В. А. Тертых, А. А. Агзамходжаев, А. А. Чуйко, Л. Т. Журавлев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1739.
91. В. А. Тертых, А. А. Чуйко, В. А. Храновский, И. Е. Неймарк, ЖФХ, **42**, 1758 (1968).
92. Ю. В. Жердев, А. Я. Королев, Я. И. Миндлин, Т. В. Менькова, Кол-лондн. ж., **31**, 201 (1969).
93. C. Kirchner, Adhäsion, **1969**, 257.
94. H. Marwitz, Там же, **1970**, 122.
95. М. С. Асланова, Ю. В. Мейтин, Н. Я. Войцехович, Сб. Производство, переработка и применение стеклопластиков, Изд. ЛДНТП, Л., 1969, стр. 3.
96. B. Gleeson, Plastics and Polymers, **37**, 45 (1969).
97. Б. А. Киселев, С. Е. Артеменко, Н. Л. Жихарева, Б. Н. Захаров, Л. Г. Глухова, В. П. Ануфриева, Пласт массы, **1969**, № 12, 36.
98. G. E. Eilerman, J. A. Sanguigne, Англ. пат. 1140004 (1969); С. А., **70**, № 14, 22 (1969).
99. В. Б. Лосев, Синтез и исследование некоторых кремнийорганических азотсодержащих соединений, Кандид. диссерт., АН ЛатвССР, отд. хим. и биол. наук, М., 1969.
100. J. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. J. Traupner, H. A. Burgman, C. R. Ruffing, Polymer Eng. and Sci., **9**, 56 (1969).
101. В. Harris, P. W. R. Beaumont, A. Rosen, J. Mater. Sci., **4**, 432 (1969).
102. Э. В. Броун, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, Р. М. Артамонова, Т. В. Менькова, ДАН, **187**, 1047 (1969).
103. Э. В. Броун, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, Р. М. Артамонова, Т. В. Менькова, ЖФХ, **44**, 797 (1970).
104. А. Ф. Гусейн-Заде, З. Н. Нудельман, А. М. Гарбер, Ф. А. Галил-Оглы, Е. Е. Ростовцева, А. И. Малышев, Каучук и резина, **1970**, № 1, 6.
105. O. K. Johanson, F. O. Stark, G. E. Vogel, R. M. Lacefield, R. H. Baney, O. L. Flanningam, Interfaces Composites. Sympos. 71 Annual Meet. Amer. Soc. Test. and Mater., San Francisco, 1968. Philadelphia, Pa, 1969, стр. 168.
106. F. O. Stark, O. K. Johanson, G. E. Vogel, R. G. Chaffee, R. M. Lacefield, J. Phys. Chem., **72**, 2750 (1968).
107. L. R. Daley, F. Rodriguez, Polymer Eng. and Sci., **9**, 428 (1969).
108. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, ЖФХ, **43**, 1992 (1969).
109. J. Erkelens, B. G. Linsen, J. Coll. Interface Sci., **29**, 464 (1969).
110. Р. Э. Дей, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ю. С. Никитин, Кипетика и катализ, **10**, 646 (1969).
111. M. K. Bennett, W. A. Zisman, J. Coll. Interface Sci., **29**, 413 (1969).
112. K. H. G. Ashbee, R. C. Wyatt, Proc. Roy. Soc. London, **A312**, 533 (1969).
113. W. J. Eakins, Interfaces Composites. Sympos. 71 Annual Meet. Amer. Soc. Test. and Mater., San Francisco, 1968. Philadelphia, Pa, 1969, стр. 137.
114. С. Д. Гаранина, Г. П. Семенова, Ю. В. Жердев, А. Я. Королев, Пласт. массы, **1969**, № 10, 48.