

7. *Schulz G., Fijolka P., Kriegsmann H.* Über die Hydrolyseempfindlichkeit von Polyestern in Abhängigkeit und ihrer Structur.— *Plast. und Kautsch.*, 1968, N 11, S. 816—818.
8. *Broido A.* A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data.— *J. Polym. Sci. A*, 1969, 7, N 10, p. 1761—1773.
9. *Зильберман Е. Г., Седов Л. Н., Коварская Б. М.* Стойкость к термоокислительной деструкции ненасыщенных полиэфиров и их сополимеров со стиролом.— *Пласт. массы*, 1974, № 7, с. 44—46.
10. *Götöry I., Mlejnek O., Sttimel J.* Termooxidative degradation of polyesters. A contribution to the study of degradation reactions of some types of linear polyesters.— *J. Polym. Sci.*, 1962, 59, N 167, p. 71—77.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила  
22 июня 1982 г.

УДК 678.613'42'5

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

З. Т. Ильина, М. Т. Брык, М. М. Хворов

Согласно современным представлениям [1—3], введение в полимер дисперсного твердого наполнителя сопровождается образованием поверхностных адсорбционных и граничных слоев полимера на его поверхности. Некоторые физико-химические свойства полимера в этих слоях отличны от его свойств в объеме, что обусловлено ограничением подвижности макромолекул вблизи границы раздела фаз под влиянием энергетического и энтропийного факторов [1, 4, 5]. Наличие этих факторов обусловлено короткодействующим и далекодействующим влиянием твердой поверхности на поведение макромолекул полимера. Короткодействующее влияние твердой поверхности приводит к образованию адсорбционных слоев полимера толщиной 30—100 Å [1]. Дальнедействующее влияние силового поля твердой поверхности на более удаленные слои полимера осуществляется через адсорбционные слои за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Такое влияние обусловлено поверхностной энергией наполнителя и энергией когезии полимера. В результате этого образуются граничные слои полимера, непосредственно прилегающие к адсорбционным и имеющие свойства, отличные от свойств полимера в объеме и в адсорбционных слоях.

Образование поверхностных слоев на частицах наполнителя с определенными свойствами имеет большое значение для формирования многокомпонентных полимерных систем и регулирования их физико-химических свойств. Это особенно важно для получения композиций, в которых дисперсионная среда состоит из смесей реакционноспособных олигомеров, пластификаторов, отвердителей и других компонентов.

В данной работе исследована зависимость температуры стеклования отвержденных композиций на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 от наполнения дисперсным титаном. На поверхности наполнителя предварительно были сформированы поверхностные слои из эпоксидной смолы. Выбор эпоксидной смолы в качестве модификатора наполнителя и связующего вызван тем, что, во-первых, четко выраженный полярный характер —C—C— связи в  $\alpha$ -окисном цикле в сочетании с его высокой



напряженностью обеспечивает реакционную способность эпоксидной смолы в разнообразных реакциях с активными центрами поверхности наполнителей, особенно в условиях сильных механических воздействий.

Во-вторых, введение наполнителя с предварительно сформированным поверхностным слоем из эпоксидной смолы в отверждаемую композицию, связующим в которой является эпоксидная смола, позволяет детальнее выяснить влияние строения и структуры поверхностного слоя на релаксационные свойства композиционной системы в целом.

Поверхностные слои формировали в динамических условиях при сильных механических воздействиях в процессе диспергирования титана в планетарной мельнице в присутствии небольших количеств эпоксидной смолы — 5—15 мас. % [6]. При этом на свежобразованной поверхности титана одновременно формировались два составляющих поверхностного слоя: адсорбционного, в котором основная доля не экстрагируется растворителями с поверхности дисперсного титана, и граничного (экстрагируемого), непосредственно примыкающего к адсорбционному.

Образцы наполнителя, содержащие на поверхности только адсорбционный слой, получали экстрагированием их в ацетоне и толуоле, являющихся хорошими растворителями эпоксидной смолы, после механического модифицирования порошков титана в ее присутствии [6]. Были приготовлены композиции из эпоксидной смолы, наполненные дисперсным металлическим наполнителем следующих трех видов. Немодифицированный дисперсный титан, формирование поверхностных слоев на поверхности которого происходило в условиях, возникающих после введения наполнителя в систему, содержащую в определенных соотношениях эпоксидную смолу, отвердитель и пластификатор; дисперсный титан с поверхностными (адсорбционный + граничный) слоями эпоксидной смолы, сформированными в динамических условиях; дисперсный титан, на поверхности которого имеется только неэкстрагируемый (адсорбционный) слой смолы.

Для изготовления смеси к эпоксидной смоле добавляли 9 об. % дибутилфталата (ДБФТ), 9,5 об. % полиэтиленполиамины (ПЭПА) и 5—25 об. % дисперсного порошка титана ( $S_{уд} = 4—5 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Полученную смесь перемешивали 2 ч и отверждали при комнатной температуре. Температуру стеклования полученных композиций определяли термомеханическим методом на приборе УИП-70 при скорости нагрева 2 град/мин и нагрузке 10 кг/см<sup>2</sup> на образцах цилиндрической формы диаметром 6 мм и высотой 4 мм. Диэлектрические измерения проведены в вакууме  $1 \cdot 10^{-2}$  тор на пяти фиксированных частотах 0,5; 1; 10; 100 и 300 кГц при температуре от —50 до 200° в трехэлектродной цилиндрической ячейке с заземленным охранным кольцом и с впрыснутыми электродами из алюминиевой фольги.

Известно, что  $T_c$  является важнейшей релаксационной характеристикой полимерных композиций, отражающей начало проявления подвижности в цепях макромолекул. Анализ кривых  $T_c = f(V_H)$  (рис. 1) показывает, что наиболее четкие качественные различия между ними наблюдаются при небольших объемных наполнениях ~ до 10 об. %. Такие различия в характере зависимостей  $T_c$  от концентрации наполнителя с различными типами модифицирования его поверхности, по-видимому, обусловлены следующими конкурирующими процессами, одновременно протекающими на границе раздела металл — полимер. При формировании на частицах титана поверхностных слоев значительно снижается подвижность макромолекул или их агрегатов в результате адсорбционного взаимодействия с поверхностью металла и обеднения набора конформаций макромолекул вблизи твердой поверхности. Кроме того, на границе раздела фаз процесс отверждения эпоксидной смолы затруднен вследствие избирательной адсорбции на твердой поверхности какого-либо компонента смеси, что приводит к образованию дефектной, менее сшитой сетки полимера, пластифицированного избыточным количеством остальных компонентов [5]. Вследствие этого сегментальная подвижность макромолекул смолы увеличивается, что приводит к снижению  $T_c$ . Соотношение этих факторов в общем процессе формирования полимерной системы приводит к немонотонности в изме-

нении зависимости  $T_c = f(V_{II})$ . Различные условия формирования поверхностных слоев на частицах титана дают возможность оценить вклад каждого из факторов в изменение  $T_c$  композиций. При формировании поверхностных слоев на частицах титана в процессе отверждения композиции (рис. 1, кривая 1) уже при небольших объемах наполнения (до 5 об. %) происходит повышение  $T_c$ , которая затем растет с увеличением объемной доли немодифицированного наполнителя до 17 об. %. Поскольку многие твердые поверхности адсорбируют преимущественно молекулы эпоксидной смолы и в меньшей степени ПЭПА и ДБФТ [7],

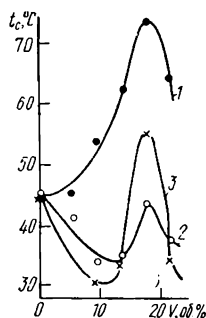
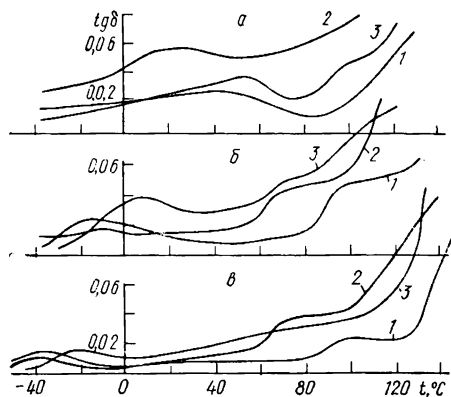


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от объема наполнения композиций титаном: 1 — необработанным; 2 — с поверхностными слоями; 3 — с неэкстрагируемым слоем смолы на поверхности.

Рис. 2. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от температуры при различных частотах для отвержденных композиций: 1 — ненаполненных; 2 — наполненных титаном с поверхностными слоями смолы; 3 — наполненных титаном с необработанной поверхностью (а — 300; б — 10; в — 0,5 кГц).



то уменьшение подвижности макромолекул эпоксидной смолы или их агрегатов в адсорбционной и граничной составляющей поверхностных слоев вследствие химического или сильного физического взаимодействия превалирует над увеличением подвижности за счет снижения степени химического отверждения смолы отвердителем вблизи поверхности раздела. Введение в эпоксидную смолу дисперсного титана, имеющего на поверхности только адсорбционный слой (рис. 1, кривая 2) или предварительно сформированный поверхностный слой (рис. 1, кривая 3), приводит к значительному снижению  $T_c$  композиций. В данном случае при небольших объемных наполнениях преобладает уменьшение степени отверждения эпоксидной смолы, предварительно сорбированной на поверхности титана. Проникновение, равномерное распределение и химическое взаимодействие отвердителя в сформированных поверхностных слоях эпоксидной смолы затруднены вследствие стерических препятствий, снижения плотности упаковки и подвижности макромолекулы смолы в поверхностном слое и меньшей адсорбции на поверхности наполнителя полиэтиленполиамин, чем эпоксидной смолы. Решающее значение в этом случае имеют именно адсорбционные слои, неэкстрагируемые с поверхности металла (рис. 1, кривая 3). С ростом степени наполнения доля полимера, перешедшего в поверхностный слой (в граничную составляющую), увеличивается (рис. 1, кривая 3) и наблюдается резкий рост  $T_c$ , связанный с ограничением подвижности молекул смолы и ее агрегатов. В случае наполнения системы титаном с предварительно сформированными поверхностными слоями увеличение  $T_c$  на втором участке кривой (рис. 1, кривая 2) менее значительно и не достигает  $T_c$  ненаполненной композиции. При концентрациях наполнителя в системе выше 17 об. % независимо от состояния поверхности дисперсных частиц титана  $T_c$  отвержденных композиций резко снижается. Это, по-видимому, связано с тем, что при дальнейшем увеличении концентрации дисперсной фазы все большее количество эпоксидной смолы ис-

пытывает дальнедействующее влияние поверхности титана, вследствие чего обедняется спектр конформаций макромолекул (энтропийный фактор) и затрудняется химическая реакция отверждения эпоксидной смолы. Наличие пластификатора в системе при высоком наполнении приводит к повышению сегментальной подвижности и к значительному разрушению дефектной сетки макромолекул смолы, что приводит к снижению  $T_c$  композиции. Такие различия в характере зависимости  $T_c=f(V_H)$  исследованных систем позволяют сделать вывод, что свойства наполненных систем определяются состоянием макромолекул полимера в поверхностных слоях на частицах наполнителя. Это связано с химической природой поверхности наполнителя.

Результаты исследований зависимости  $T_c=f(V_H)$  сопоставлены нами с исследованиями диэлектрической релаксации в этих же композициях (рис. 2). Максимум тангенса диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , характеризующий дипольно-групповые потери для отвержденных композиций, наполненных титаном с различным состоянием поверхности, увеличивается по абсолютной величине и смещается в область более высоких температур с увеличением частоты. Однако дипольно-сегментальный процесс в металлонаполненных системах, коррелирующий с  $T_c$  полимера [1], не удалось детально исследовать в связи с резким возрастанием потерь при температурах, превышающих  $80-90^\circ$ , обусловленных экспоненциальным ростом сквозной проводимости. Обнаружено увеличение энергии активации процесса групповых диэлектрических потерь ( $E_a$ ) в ряду систем: отвержденная ненаполненная композиция ( $E_a=11,12$  ккал/моль) < композиция, наполненная титаном с поверхностными слоями ( $E_a=14,3$  ккал/моль) < композиция, наполненная дисперсным титаном с необработанной поверхностью ( $E_a=16,2$  ккал/моль).

Таким образом, релаксационные характеристики полимерной композиции определяются не только степенью ее наполнения дисперсными наполнителями, но и природой поверхностных слоев и методами их формирования на частицах наполнителя.

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 303 с.
2. Барг Э. И. Технология синтетических пластических масс.— М.: Госхимиздат, 1954.— 211 с.
3. Сагалаев Г. В. Модель наполненной системы.— Пласт. массы, 1976, № 11, с. 17—21.
4. Douglas A. Olsen and A. Han Ostersaas. Modification of metal surfaces with difluorocarbene and heptyl nitrene.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, 32, N 1, p. 12—18.
5. Липатов Ю. С. Поверхностные явления в гетерогенных полимерных системах.— В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 309—317.
6. Механохимическое модифицирование дисперсного титана эпоксидной смолой / Э. Т. Ильина, М. Т. Брык, В. И. Чернова и др.— Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем, 1978, вып. 9, с. 49—54.
7. Симонов-Емельянов И. Д., Чеботарь А. М. Отверждение олигомеров в присутствии наполнителей.— Пласт. массы, 1976, № 11, с. 41—43.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила  
22 марта 1982 г.

УДК 678.664:541.128:547.255.61

## ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО ГЛИКОЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ МЕДИ В РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

Ю. Н. Низельский, С. С. Ищенко, А. А. Файнерман, Т. Э. Липатова

Исследования каталитической активности  $\beta$ -дикетонатов меди (II) в реакции уретанообразования показали [1—7], что эта реакция в присутствии  $\beta$ -дикетонатов меди проходит по координационному механиз-