

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 α -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 свежесформированной 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/см² 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 \sim 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],

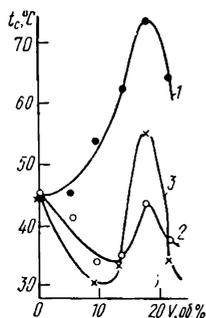
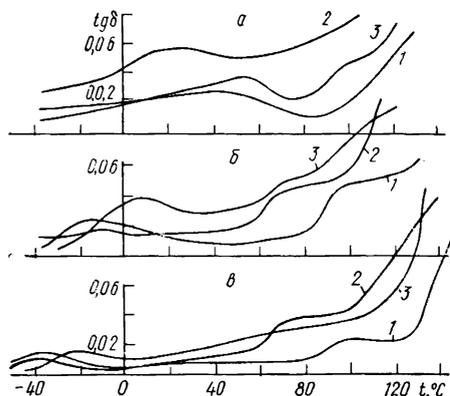


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от объема наполнения композиций титаном: 1 — необработанным; 2 — с поверхностными слоями; 3 — с неэкстрагируемым слоем смолы на поверхности.

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 полиэтиленполиамина, 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 Osteraas. 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 β -ДИКЕТАОНАТОВ МЕДИ В РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

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

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