

фоне, характерном для флуоресценции, наблюдаются отчетливые линии спектра КР (рисунок). При растворении в конц. HCl флуоресценция образцов поливинилпиридинов практически исчезает, что позволяет получить рельефные спектры протонированных форм полимеров. Сравнение спектров ПМВП в свободной и протонированной формах указывает на заметное изменение частоты, интенсивности и формы ряда линий, что дает возможность изучать поведение полимера при электростатическом взаимодействии его с различными веществами, а также открывает перспективы исследования конформационных изменений ПМВП при различных условиях (температура, pH, добавка солей, ПАВ и др.). Полученные спектры КР поливинилпиридинов дают ценную информацию, необходимую для отнесения частот в колебательных спектрах к нормальным колебаниям, и при использовании методов колебательной спектроскопии при экспериментальном изучении конформационной структуры, которая изменяется согласно результатам теоретического конформационного анализа [15].

Институт биофизики  
МЗ СССР

Поступила в редакцию  
12 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *J. L. Koenig, J. Polymer Sci., D6*, 59, 1972.
2. *W. L. Peticolas, Advances Raman Spectrosc., 1*, 285, 1972.
3. *M. C. Chen, G. J. Thomas, Jr., Biopolymers, 13*, 615, 1974.
4. *J. Rice, L. Lafleur, G. C. Medetros, G. J. Thomas, Jr., J. Raman Spectrocs., 1*, 207, 1973.
5. *J. B. Lando, J. Semen, J. L. Koenig, Polymer Preprints, 13*, 169, 1972.
6. *E. Peggion, Macromolecules, 7*, 453, 1974.
7. *K. Itoh, T. Hinomoto, T. Shimanouchi, Biopolymers, 13*, 307, 1974.
8. *M. C. Chen, R. C. Lord, R. Mendelsohn, J. Amer. Chem. Soc., 96*, 3038, 1974.
9. *Yu. Tain-Jen, J. L. Lippert, W. L. Peticolas, Biopolymers, 12*, 2161, 1973.
10. *B. G. Frushour, J. L. Koenig, Biopolymers, 13*, 455, 1974.
11. *F. J. Boerio, J. K. Yuann, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11*, 1841, 1973.
12. *J. Derouault, P. J. Hendra, M. E. A. Cudby, G. Fraser, J. Walker, H. A. W. Willis, Advances Raman Spectrosc., 1*, 277, 1972.
13. *В. П. Панов, Л. А. Казарин, В. И. Дубровин, В. В. Гусев, Ю. Э. Кириш, Ж. прикл. спектроскопии, 21*, 862, 1974.
14. *В. П. Панов, Е. Д. Воронцов, В. П. Евдаков, Ж. прикл. спектроскопии, 23*, 111, 1975.
15. *В. П. Панов, В. И. Дубровин, В. В. Гусев, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., A18, № 1, 1976.*

УДК 541.64 : 539.199

#### МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*P. M. Султанаев, B. Г. Хозин, B. A. Воскресенский,  
M. C. Гуренков*

Исследованию процессов структурообразования и свойств полимеров на границе раздела полимер — наполнитель в так называемых граничных слоях как в случае линейных, так и сетчатых полимеров посвящен ряд работ [1—7]. Были, в частности, получены результаты, связывающие изменение свойств полимеров в граничной зоне с ограничением в них подвижности молекул полимера.

Цель данной работы — изучение молекулярной подвижности эпоксидных полимеров методом диэлектрических потерь.

Объектом исследования служила диановая эпоксидная смола марки эпикот-828 с молекулярной массой 380, содержанием эпоксидных групп 27%. В качестве отвердителя использовали полизтиленполиамин, представляющий смесь индивидуальных аминов линейного строения с общей формулой  $\text{NH}_2(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_x\text{H}$ , где  $x = 7-8$ . Образцы готовили в виде пленок толщиной 0,1—0,2 мм, термообработанных при 150° в течение 6 час. Наполнителями служили белая сажа марки У-333 и серебристый графит. Перед введением в смолу их высушивали до постоянного веса при 300°.

Для определения величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  использовали мосты переменного тока Р-571 типа МИЕП, Р-5009 и кумметр Е 9-4, позволяющие производить измерения указанных выше величин в диапазоне частот 500 гц — 10 Мгц. Измерения производили в вакууме в интервале температур —100 — + 200°. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 с пленкой толщиной 0,05 мм. Об изменении содержания эпоксидных групп судили по интенсивности полосы 920 см<sup>-1</sup>; поскольку остальные полосы поглощения этих групп (1250, 3000, 3045 см<sup>-1</sup>) перекрываются полосами поглощения других групп эпоксидного полимера. Количественный расчет вели по отношению интенсивностей полосы 920 см<sup>-1</sup> к полосе 835 см<sup>-1</sup> (*пара*-замещенного бензольного кольца), интенсивность которой при отверждении не меняется.

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  эпоксидного полимера, наполненного белой сажей, на частоте 1000 гц, подобные зависимости были получены и на других частотах. Видно, что для

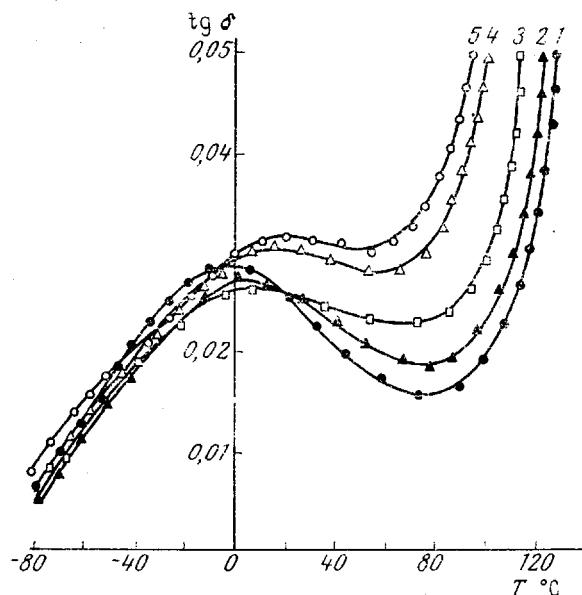


Рис. 1. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  композиции, наполненной белой сажей:

1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30 вес. ч. наполнителя на 100 вес. ч. полимера

эпоксидного полимера характерно наличие двух областей температур, где заметно увеличивается  $\operatorname{tg} \delta$ . Первая, более низкотемпературная, связана с релаксацией элемента цепи  $-\text{CH}_2-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{O}-$  (дипольно-радикальные потери), вторая — с релаксацией сегментов цепей (дипольно-сегментальные потери) [8, 9]. Резкое возрастание потерь из-за появляющейся при высоких температурах сквозной проводимости и смещение сегментального перехода в область температур деструкции полимера на высоких частотах не позволяют провести анализ высокотемпературного перехода по данным диэлектрических потерь. Для этой цели использовали данные по температуре стеклования  $T_c$ , определенной термомеханическим методом.

С увеличением концентрации обоих наполнителей максимумы дипольно-радикальных потерь сдвигаются в область более высоких температур (рис. 2, кривые 1, 2), причем в случае наполнения полимера белой сажей

этот сдвиг более заметен. Подобные же зависимости  $T_c$  носят более сложный экстремальный характер (рис. 2, кривые 3, 4).

Энергию активации дипольно-радикального перехода определяли из наклона зависимости логарифма частоты от температуры. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что с увеличением содержания обоих наполнителей энергия активации этого перехода возрастает, причем наиболее заметно в случае композиций, наполненных белой сажей.

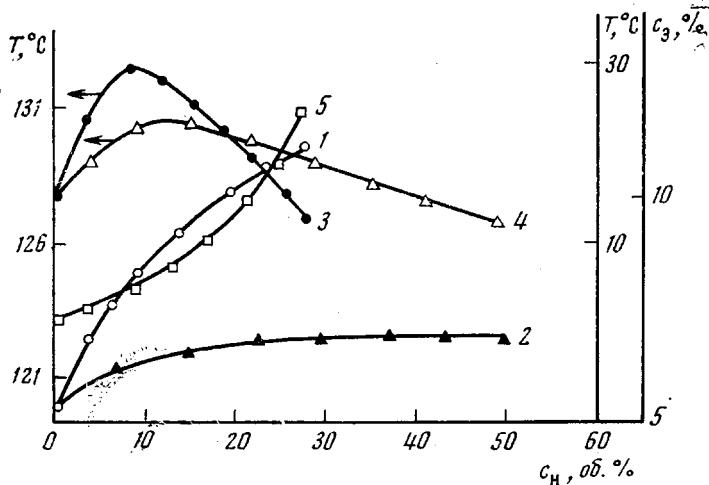


Рис. 2. Зависимости температуры групповых переходов (1, 2),  $T_c$  (3, 4) и концентрации эпоксидных групп  $c_3$  (5) от содержания наполнителя  $c_h$ . Кривые 1, 3, 5 относятся к композициям с белой сажей, 2, 4 — с графитом

Экстремальный характер температуры высокоэластического перехода, на наш взгляд, свидетельствует об образовании вокруг частиц наполнителя, не однородного по толщине граничного слоя. Если в области малых концентраций наполнителя, когда происходит образование все новых и новых толстых граничных слоев, сегментальная подвижность уменьшается, о чем свидетельствует увеличение  $T_c$ , то в области больших концентраций наполнителя, когда толщина граничных слоев уменьшается, сегментальная подвижность возрастает ( $T_c$  уменьшается). Причем наиболее заметно этот процесс проявляется в граничных слоях, образованных вокруг частиц белой сажи.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о парадоксальном на первый взгляд результате — сегментальная подвижность в граничных слоях эпоксидных полимеров возрастает при приближении к поверхности наполнителя. Причиной подобного явления, очевидно, служит происходящее непосредственно вблизи поверхности наполнителя уменьшение степени отверждения, о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии и ДТА.

#### Таблица 1

Зависимость энергии активации  $\gamma$ -перехода (ккал/моль)

Наполнитель	Содержание наполнителя, об. %							
	0	5	10	20	25	30	50	100
Белая сажа	15,5	15,9	16,5	18,3	—	21,7	—	—
Графит	15,5	15,7	15,9	—	16,1	—	16,2	16,2

Результаты ИК-спектроскопического исследования представлены на рис. 2 (кривая 5) в виде зависимости процентного содержания эпоксидных групп от концентрации наполнителя при одном и том же времени отверждения. Согласно приведенным результатам, с увеличением доли наполнителя возрастает процент оставшихся эпоксидных групп, особенно в области больших концентраций наполнителя, когда толщина граничных слоев мала, т. е. степень отверждения при наполнении уменьшается.

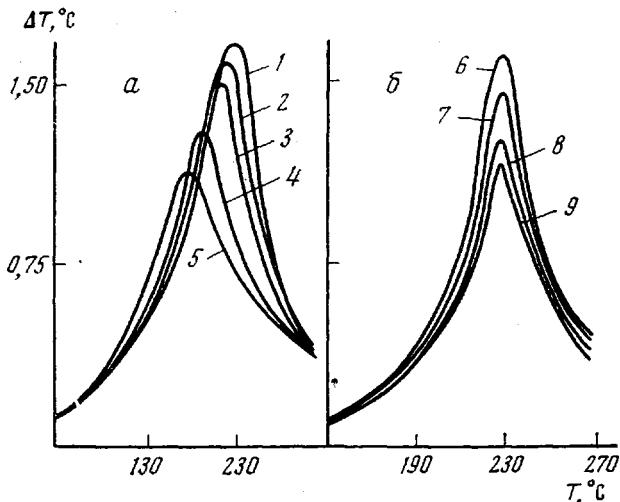


Рис. 3. Кривые ДТА для композиций, наполненных белой сажей (а) и графитом (б):

1 — 0, 2 — 5, 3, 6 — 10, 4 — 20, 5 — 30, 7 — 25, 8 — 50,  
9 — 100 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера

На рис. 3 приведены результаты исследования процесса отверждения эпоксидных композиций методом ДТА. Присутствие как активного (белая сажа), так и неактивного (графит) наполнителей, согласно полученным данным, сопровождается значительным уменьшением общего количества выделяемого при реакции тепла, что также свидетельствует об уменьшении степени отверждения наполненных систем.

Таким образом, обобщая известные и полученные в данной работе экспериментальные данные, можно с уверенностью говорить о том, что эффективная плотность сшивки эпоксидных полимеров снижается в присутствии границы раздела независимо от химической природы дисперсной твердой фазы.

Возможными причинами наблюдаемого уменьшения степени отверждения могут быть: 1) гетерогенный обрыв растущей цепи на поверхности и 2) уменьшение молекулярной подвижности в граничных слоях. Еще одна — третья причина — может быть связана с особенностями структурообразования в граничных слоях сетчатых полимеров. Так, в одной из работ Сухаревой [10] было обнаружено, что размеры надмолекулярных образований эпоксидных полимеров зависят от расстояния, отделяющего их от поверхности твердой подложки, и уменьшаются по мере приближения к ней. Это обусловлено наличием большого числа центров структурообразования на поверхности подложки и вследствие этого большей скоростью всего процесса отверждения. Уменьшение размеров образующихся надмолекулярных образований в свою очередь сопровождается увеличением поверхности их раздела и увеличением объема бесструктурных участков, плотность сшивок в которых значительно ниже. В результате общая степень отверждения полимера в граничных слоях снижается.

Возвращаясь к полученным нами данным ДТА, следует отметить, что увеличение концентрации белой сажи (рис. 3, а) сопровождается смеще-

нием максимума экзопика реакции в сторону более низких температур, что свидетельствует об ускорении реакции отверждения. В случае наполнения графитом подобного ускорения не наблюдается, температура максимума экзопика смещается даже в сторону более высоких температур (рис. 3, б). Каталитическое действие белой сажи в нашем случае, возможно, обусловлено ослаблением связей С—О в эпоксидных группах имеющихся на поверхности частиц сажи гидроксильными группами.

Ускорение реакции отверждения в случае композиций, наполненных белой сажей, позволяет сделать вывод о том, что уменьшение степени отверждения происходит в основном за счет третьего фактора. В то же время для композиций, наполненных графитом, уменьшение степени отверждения связано в основном с первыми двумя факторами (скорость реакции при этом замедляется).

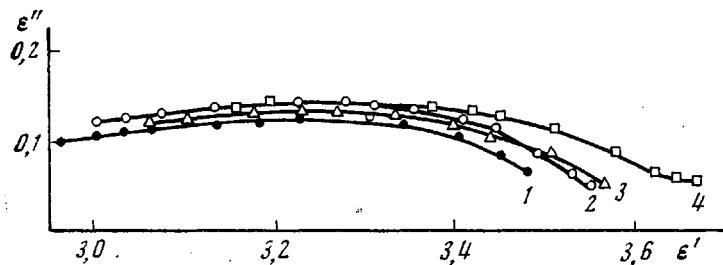


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  для чистого эпоксидного полимера при 23 (1), 40 (2), 50 (3) и 63° (4)

Таким образом, из сказанного следует, что уменьшение степени отверждения в граничных слоях сетчатых полимеров может происходить под действием всех указанных факторов, но эффективность действия каждого в отдельности, и особенно последнего, будет определяться химической природой полимера и поверхности наполнителя, а также особенностями его структурообразования.

На первый взгляд кажется, что уменьшение степени отверждения, приводящее к увеличению сегментальной подвижности, должно вызывать аналогичное увеличение дипольно-групповой подвижности, однако этого не наблюдается (в области больших концентраций наполнителя происходит просто менее интенсивное увеличение температуры этого перехода). Наблюдаемый эффект связан с тем, что уменьшение степени спиральности оказывает меньшее влияние на изменение подвижности групп, что объясняется их меньшими размерами по сравнению с размерами сегментов.

Проведение исследований диэлектрической релаксации в широком диапазоне частот позволило нам провести анализ  $\gamma$ -дисперсии эпоксидных полимеров методом комплексных переменных. В этом случае полученные результаты изображаются в виде зависимости фактора потерь от диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , которые представляют собой дуговой сегмент при низких частотах и почти прямую линию при высоких (рис. 4) и, следовательно, могут быть описаны эмпирическим выражением, полученным С. Гаврильяком и С. Негами при исследовании  $\alpha$ -дисперсии в ряде полимерных систем

$$\frac{\epsilon^*(\omega) + \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — параметр, характеризующий ширину релаксационного спектра;  $\beta$  — параметр, отражающий асимметрию дисперсионной кривой,  $\omega$  — частота.

С помощью уравнения (1) вычислены параметры  $\alpha$  и  $\beta$  (табл. 2).

Таблица 2

Значения параметров  $\alpha$  и  $\beta$   $\gamma$ -перехода эпоксидного полимера,  
наполненного белой сажей

Содержание на- полнителя, об. %	$\alpha/\beta$ при температуре, °C					
	23	40	50	60	63	65
0	<u>0,5</u> 0,122	<u>0,48</u> 0,128	<u>0,46</u> 0,113	—	<u>0,42</u> 0,08	—
	<u>0,5</u> 0,125	<u>0,49</u> 0,129	<u>0,48</u> 0,115	<u>0,44</u> 0,110	—	—
10	<u>0,52</u> 0,139	<u>0,51</u> 0,139	<u>0,50</u> 0,130	—	—	<u>0,42</u> 0,1
	<u>0,55</u> 0,143	<u>0,53</u> 0,142	<u>0,52</u> 0,135	—	—	—

Оказалось, что увеличение содержания наполнителя сопровождается уширением спектров времен релаксации, в то время как увеличение температуры способствует сужению ширины спектра. Уширение спектра времен релаксации свидетельствует об увеличении неоднородности наполненных композиций, т. е. подтверждает ранее сделанный вывод об уменьшении степени отверждения эпоксидного полимера в присутствии наполнителя. Оказалось, что асимметрия группового перехода уменьшается с увеличением концентрации наполнителя и увеличивается с повышением температуры.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
12 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 738, 1970.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1973.
4. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Механика полимеров, 1965, № 5, 58.
5. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, Высокомолек. соед., A15, 612, 1973.
6. J. R. Jenness, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 17, 3391, 1973.
7. Р. М. Султанаев, В. Г. Хозин, В. А. Воскресенский, Химия и химич. технология, 15, 771, 1972.
8. F. R. Dammont, J. Polymer Sci., 5, A-2, 761, 1967.
9. Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Т. М. Левицкая, Высокомолек. соед., A12, 1478, 1970.
10. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A11, 407, 1969.