3. *Н. П. Кузнецова, Г. В. Самсонов,* Докл. АН СССР, *115*, 351, 1957.
4. *К. К. Калниньш, Б. В. Москвичев, Л. В. Дмитренко, Б. Г. Беленький, Г. В. Самсонов,* Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1897.
5. *N. K. Boardman, S. M. Partridge,* Biochem. J., *59*, 543, 1955.
6. *T. Sturgill, R. L. Biltonen,* Biopolymers, *15*, 337, 1976.
7. *Л. К. Шатаева, Г. В. Самсонов,* Хим. фарм. ж., 1977, № 4, 1978.
8. *Л. К. Шатаева, О. В. Орлиевская, Ц. И. Джмухадзе, Г. В. Самсонов,* Высокомолек. соед., *Б17*, 735, 1975.
9. *Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, Г. В. Самсонов,* Высокомолек. соед., *А17*, 448, 1975.
10. *O. H. Lowry et al.,* J. Biol. Chem., *193*, 265, 1951.
11. *T. G. Rajagopalan, S. Moor, W. H. Stein,* J. Biol. Chem., *241*, 4295, 1966.
12. *E. J. Casey, K. J. Laidler,* J. Amer. Chem. Soc., *73*, 1455, 1951.
13. *Д. И. Островский, Л. В. Дмитренко, Г. В. Самсонов, Г. А. Лебедев,* Изв. АН СССР, серия химич., 1976, № 3, 547.
14. *А. Л. Мошковский, С. Е. Одиноков,* Докл. АН СССР, *204*, 1165, 1972.
15. *C. N. Vinogradov, R. A. Hudson, R. M. Scott,* Biophys. Biochem. Acta, *214*, 6, 1970.

УДК 541.64:546.41

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМЕ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА — ДИГИДРАТ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Симеонов Й. Т., Захариев Г. З., Чешков В. М., Цветков В. Л.

В одной из наших работ [1] было показано, что при отверждении мочевиноформальдегидной смолы (**МФС**) в присутствии дигидрата сульфата кальция исчезает ее хорошо известная тенденция к быстрому трещинообразованию в отвержденном состоянии. В связи с этим было высказано предположение о том, что при наполнении МФС дигидратом сульфата кальция (**ДСК**) не только создаются чисто стерические препятствия к распространению трещин в отвержденном полимере, как это наблюдается при использовании других наполнителей в сочетании с этой смолой, но и уменьшается возможность возникновения трещин.

Цель настоящей работы — изучение специфического влияния ДСК как наполнителя на поведение отвержденной МФС.

В качестве МФС использовали водорастворимый олигомер клеевого предназначения, полученный при мольном соотношении мочевина : формальдегид=1 : 2. Содержание сухого остатка в нем составляло 70 вес.%, а содержание свободного формальдегида — 1 %. В качестве наполнителей сравнения использовали порошкообразные кварц, цеолиты, каолин и слюды, отличающиеся как по кристаллохимической структуре, так и по природе поверхности, но лишь замедляющие, даже при высоком наполнении, процессы трещинообразования в отвержденной МФС. Весовое соотношение смолы и наполнителей изменяли в пределах от 1 : 1 до 1 : 4. Отверждение проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении с использованием в качестве отвердителя фосфорной кислоты.

Отвержденные композиции на основе МФС изучали с помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрии и растровой электронной микроскопии.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10. На рис. 1 приведены характерные для аминопластов участки спектров отвержденной МФС — ненаполненной (кривой *1*) и наполненной ДСК (кривая *2*). Укажем, что полосы поглощения отдельных компонентов композиции МФС — ДСК в данной области спектра в значительной мере перекрываются, поэтому для выделения спектра самого полимера, заключенного между частичками наполнителя, использовали метод компенсации. Полученному таким образом спектру отвечает кривая *2* на рис. 1. Сопоставление этих

спектров показывает, что в спектре МФС, отвержденной в присутствии ДСК, имеет место заметное смещение полос поглощения 1530 $см^{-1}$ (амид II) и 1645 $см^{-1}$ (амид I) в сторону более высоких частот. Это смещение можно объяснить взаимодействием поверхности кристаллов ДСК с функциональными группами смолы $>C=O$ и $>N-H$. Так как последние активно участвуют в образовании водородных связей в МФС, то результатом подобного взаимодействия смолы и наполнителя может быть определенное разрежение пространственной сетки самого полимера. При исследовании всех остальных композиций эффект смещения указанных полос поглощения не был зарегистрирован. Поэтому можно утверждать, что ДСК в отличие от других наполнителей активно влияет на структуру образующегося в его присутствии мочевиноформальдегидного полимера.

Предположение о разрежении сетки отвержденной в присутствии ДСК мочевиноформальдегидной смолы в определенной мере подтверждается данными ТГА, согласно которым скорость термодеструкции смолы в этой композиции более чем на 25% превышает скорость термодеструкции ненаполненной и наполненной остальными наполнителями МФС.

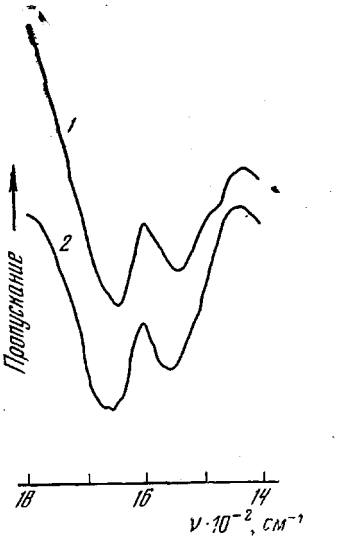

Рис. 1. ИК-спектры ненаполненной отвержденной МФС (*1*) и МФС, отвержденной в присутствии ДСК (*2*)

Структуру наполненной и ненаполненной отвержденной МФС изучали при помощи растрового электронного микроскопа JEM-100B. На микрофотографии ($\times 10^4$) поверхности самопроизвольного скола ненаполненной МФС (рис. 2, *а*) отчетливо прослеживаются структурные образования на фоне характерной глобулярной структуры. По-видимому, склонность отвержденной МФС к самопроизвольному трещинообразованию во многом определяется наличием этих образований, поверхностные границы которых можно считать слабыми местами в структуре полимера. На микрофотографии ($\times 10^4$) поверхности скола отвержденной композиции МФС – кварц (рис. 2, *б*) видно, что указанная структура полимера, характерная для ненаполненной МФС, в этом случае сохраняется. Остальные использованные наполнители также не оказывают какого-либо существенного влияния на структуру полимера. Здесь уместно подчеркнуть, что все композиции, за исключением наполненной ДСК мочевиноформальдегидной смолы, показывают прогрессивное падение прочностных показателей во времени, т. е. наполнители не устранили тенденцию отвержденной МФС к быстрому трещинообразованию. На микрофотографии поверхности скола отвержденной композиции МФС – ДСК (рис. 2, *в*) видно, что в данном случае наполнитель оказал существенное влияние на структуру МФС: уменьшились размеры структурных образований в полимере, а сама структура стала более однородной на этом уровне наблюдения. Прочностные показатели этой композиции не уменьшаются с течением времени.

Исходя из полученных данных, повышенную трещиностойкость наполненной ДСК отвержденной МФС можно объяснить следующим образом. Согласно работе [2], до достижения определенной деформации (критическое удлинение) материал работает без образования трещин. Величина деформационного барьера при трещинообразовании получается преобразованием соотношения Гриффита. Она увеличивается с ростом энергии граничных поверхностей структурных образований, с уменьшением

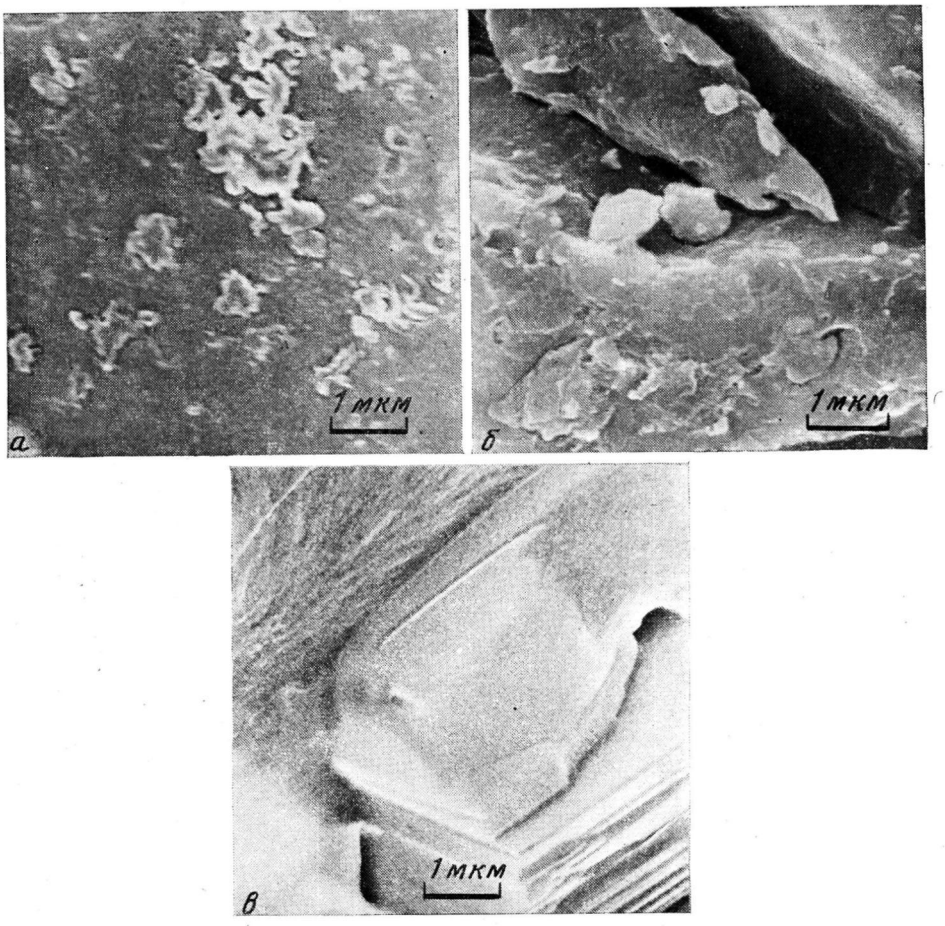

Рис. 2. Структура отвержденной ненаполненной МФС (*а*), отвержденной композиции МФС – кварц (*б*) и отвержденной композиции МФС – ДСК (*в*); ×10 000

длины этих поверхностей и с уменьшением модуля упругости самих структурных образований. Исходя из данных ИК-спектроскопии можно принять, что разрежение сетки МФС, отвердевшей в присутствии ДСК (по сравнению с пространственной сеткой ненаполненной смолы), делает структурные образования более «мягкими», т. е. уменьшается их модуль упругости. Если учесть и второй обнаруженный факт — уменьшение геометрических размеров (длины) структурных образований в полимере в этом случае, то можно заключить, что именно эти два фактора обусловливают повышенную трещиностойкость (повышенное критическое удлинение) наполненной дигидратом сульфата кальция отвержденной МФС.

Центральная лаборатория
физико-химической механики
Болгарской Академии наук

Поступила в редакцию
8 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *Й. Симеонов, Г. Захариев, В. Чешков, И. Радованов, В. Цветков*, Физико-химическа механика, 1978, № 4, 46.
2. *G. Menges*, Kunststoffe, *63*, 173, 1973.