

рушении ПК-М свободных цепочек ПАК и ПВП практически не отличаются от условий формирования ПК-С.

Таким образом, способ получения поликомплекса (матричная полимеризация, смешение готовых компонентов) существенно сказывается на его химических свойствах. Скорость и глубина внутримолекулярных превращений в поликомплексах, сформированных в разных условиях, неодинаковы и отражают различия в структуре этих поликомплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Литманович А. А., Казарин Л. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 681.
2. Katchalsky A., Eisenberg H. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, № 2, p. 145.
3. Черкезян В. О., Литманович А. Д., Годовский Ю. К., Литманович А. А., Хромова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 112.
4. Eisenberg A., Yokoouata T., Samvalido E. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 10, p. 1717.
5. Казарин Л. А., Барановский В. Ю., Литманович А. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 212.

Московский автомобильно-  
дорожный институт

Поступила в редакцию  
22.VI.1984

УДК 541(64+183.2)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

*Веселовский Р. А., Филипович А. Ю., Храновский В. А.*

Процесс формирования граничных слоев эпоксидополимеров зависит от природы поверхности контактирующего твердого тела [1]. В случае низкоэнергетической поверхности (гидрофобизированное стекло) термодинамические параметры (удерживаемый объем, параметр взаимодействия полимер – растворитель) практически не изменяются с изменением толщины слоя полимера, а увеличение температуры стеклования пленки в тонком слое связано с ограничением подвижности полимерных цепей вблизи твердой поверхности [2].

При формировании эпоксидного полимера на высокоэнергетических поверхностях (металл, стекло, галоидные монокристаллы) граничный слой эпоксидной композиции при холодном отверждении не переходит в полимерное состояние. Его термодинамические параметры близки по значению к величинам, характерным для эпоксидной смолы, не содержащей отвердитель. Фактором, приводящим к образованию промежуточного недоотверженного слоя, является избирательная сорбция эпоксидной смолы высокоэнергетической поверхностью, вследствие чего слой адгезива обединяется отвердителем, и стехиометрия композиции нарушается. Ранее было показано, что недоотверженный слой полимера может иметь значительную протяженность [3].

Кроме этого, недоотверждение граничного слоя эпоксидополимера возможно и в результате уменьшения подвижности полимерных цепей вследствие энергетического взаимодействия с твердой поверхностью, блокирования активных групп компонентов композиции твердой поверхностью, ограничения конформационного набора макромолекул [4].

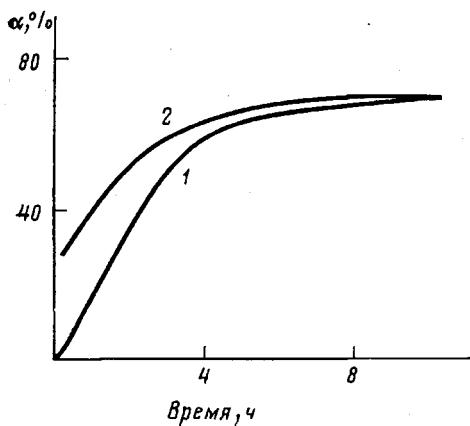


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени превращения эпоксидных групп  $\alpha$  от времени отверждения при 373 К для систем ЭД-20 – ПЭПА. Толщина пленки (1–2)  $\cdot 10^{-6}$  (1) и (1–2)  $\cdot 10^{-5}$  м (2)

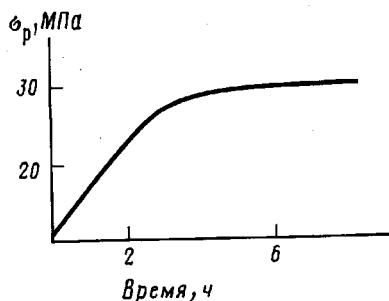


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности  $\sigma_p$  от времени отверждения при 373 К

Было установлено, что принципиальными возможностями регулирования свойств композиции в случае недоотверждения адгезива является термообработка полимерной пленки или введение ПАВ [5, 6]. При этом наблюдалось значительное увеличение адгезионной прочности эпоксидных kleев.

Однако механизм происходящих при этом изменений в структуре граничного слоя эпоксиполимеров оставался невыясненным.

Цель настоящей работы – изучение влияния термообработки и влияние ПАВ на структуру граничного слоя эпоксидного адгезива холодного отверждения.

Объектом исследования служил эпоксидацановый олигомер ЭД-20 (э.ч. 21,8), который отверждали полиэтиленполиамином (ПЭПА, коэффициент стехиометрии 0,49). Для изучения структурных отличий в граничном слое эпоксиполимеров применяли ИК-спектроскопию МНПВО. В качестве элемента ПВО использовали призму из KRS-5 ( $N=18$ ,  $\phi=45^\circ$ ), рабочие грани которой моделировали поверхность субстрата. О прохождении реакции отверждения эпоксидной смолы судили по уменьшению интенсивности полосы поглощения в области  $915 \text{ cm}^{-1}$ , характерной для асимметрических валентных колебаний эпоксидного кольца. Толщина нанесенной эпоксидной пленки составляла  $(1-2) \cdot 10^{-5}$  м. Такой диапазон задаваемых толщин диктовался условиями получения оптимальной контрастности спектра традиционным способом на просвет. Глубина проникновения ИК-луча в методе МНПВО составляла  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  м.

Установлено, что в спектре МНПВО исследуемой пленки происходит увеличение оптической плотности полосы  $915 \text{ cm}^{-1}$  с 0,45 до 0,55 в течение 1 сут. В дальнейшем в течение 5 сут оптическая плотность полосы  $915 \text{ cm}^{-1}$  не меняется. С другой стороны, в спектре на просвет интенсивность этой полосы уменьшается, указывая на степень превращения эпоксидных групп, равную 28%. Учитывая, что толщина пленки намного больше глубины проникновения ИК-луча при МНПВО, следует говорить об избирательной сорбции эпоксидной смолы на высокозергетической поверхности, в результате чего образуется недоотверженный граничный слой достаточной толщины.

Для изучения температурного воздействия на формирование эпоксидного полимера проводили термообработку полимерной пленки при 373 К, испытания адгезионной прочности при равномерном отрыве стальных образцов. Результаты представлены на рис. 1, 2. Зависимость степени превращения эпоксидных групп в слое, граничащем с поверх-

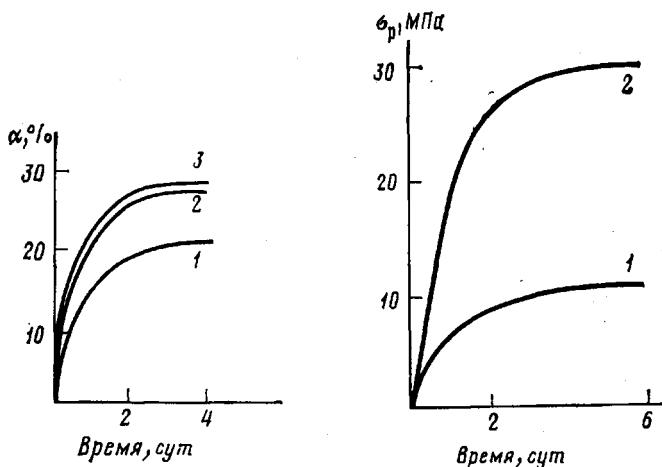


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени превращения эпоксидных групп  $\alpha$  от времени отверждения при 298 К для систем ЭД-20 – ПЭПА – ОАБ (1, 3) и ЭД-20 – ПЭПА (2). Толщина пленки  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  (1) и  $(1-2) \cdot 10^{-5}$  (2, 3)

Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности  $\sigma_p$  от времени отверждения для систем ЭД-20 – ПЭПА (1) и ЭД-20 – ПЭПА – ОАБ (2)

ностью элемента внутреннего отражения  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  м, носит резко выраженный линейный характер до 3 ч отверждения, а затем постепенно достигает предельной величины – 70 %. Сравнение кривых 1 и 2 позволяет сделать вывод о том, что скорость реакции полимеризации в граничном слое эпоксидной композиции выше, чем в объеме.

Зависимость адгезионной прочности эпоксидного клея от времени отверждения при 373 К свидетельствует о резком возрастании прочности до 3 ч отверждения, при дальнейшей термообработке адгезионная прочность практически не изменяется (рис. 2). Таким образом, увеличение адгезионной прочности эпоксидных kleев при прогревании образцов обусловлено проходящей при этом конверсией эпоксидных групп в недоверженном слое.

Увеличить степень отверждения системы в граничном слое можно также используя ПАВ. С этой целью в эпоксидную композицию вводили октилтриметиламмоний бромистый (ОАБ) [7]. Исследовали влияние ПАВ на скорость отверждения эпоксидного клея в исследуемом слое на поверхности элемента KRS-5 и в объеме пленки (рис. 3). Видно, что при введении ОАБ происходит отверждение эпоксидной композиции и в граничном слое. Диффузия молекул ПАВ на высокогенергетическую поверхность в значительной степени, по-видимому, устраниет возможность избирательной сорбции эпоксидной смолы и способствует отверждению приграничного слоя. Однако достигаемая степень превращения в тонком слое ( $\sim 20\%$ ) ниже, чем в объеме ( $\sim 28\%$ ). Уменьшение степени отверждения в граничном слое, вероятно, связано с уменьшением молекулярной подвижности полимерных цепей из-за энергетического взаимодействия с твердой поверхностью.

Характер зависимости степени превращения эпоксидных групп в объеме при введении ОАБ свидетельствует о неизменности степени отверждения без ПАВ и при их введении, что подтверждается значениями когезионной прочности эпоксидных композиций. Для системы ЭД-20 – ПЭПА когезионная прочность составляла 29 МПа, для системы ЭЛ-20 – ПЭПА – ОАБ 30 МПа. Отверждение эпоксидной смолы в тонком слое, т. е. устранение недоотверженного слоя при формировании адгезионного

соединения, объясняет значительное увеличение адгезионной прочности при введении ПАВ (рис. 4). При этом наблюдается симбатность изменения степени превращения эпоксидных групп в тонком слое и адгезионной прочности от времени отверждения (рис. 3, 4).

В случае термообработки образцов при степени превращения эпоксидных групп в граничном слое 50%, как и в случае введения ПАВ при степени превращения 20%, достигается одинаковое значение адгезионной прочности – 30 МПа. Видимо, при введении ОАБ в граничном слое образуется более равновесная структура полимера вследствие значительного уменьшения радиуса действия поверхностных сил высокогенергетической подложки [8].

Таким образом, при формировании эпоксидного полимера на высокогенергетической подложке образуется недоотверженный слой эпоксидной смолы, что предопределяет низкие значения адгезионной прочности для эпоксидных kleев холодного отверждения. Повышение адгезионной прочности эпоксиполимеров путем термообработки и введения ПАВ связано с увеличением степени превращения эпоксидных групп в граничном слое.

Полученные результаты показывают, что регулирование структуры граничного слоя полимерной композиции позволяет увеличить адгезионную прочность эпоксидного клея.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Филиппович А. Ю., Веселовский Р. А. Влияние твердой поверхности на процесс формирования эпоксидного клея. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 1, с. 118.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.
3. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2375.
4. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980, с. 255.
5. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М.: Химия, 1976, с. 502.
6. Нуфури А. Д., Липатова Т. Э., Веселовский Р. А. В кн.: Физическая химия полимерных композиций/Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наук. думка, 1974, с. 25.
7. Михайлова С. С., Саламанов Б. А. В кн. Тр. VII Междунар. конгресса по поверхностно-активным веществам. М.: Внешторгиздат, 1978, т. 3, с. 752.
8. Щукин Е. Д. В кн.: Тр. VII Междунар. конгресса по поверхностно-активным веществам. М.: Внешторгиздат, 1978, т. 2, с. 15.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
25.VI.1984

УДК 541.64 : 539.199

#### КОЛЛАПС ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК, СОДЕРЖАЩИХ ЗАРЯЖЕННЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

*Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Павлова Н. Р.,  
Василевская В. В.*

Явление коллапса полимерных сеток было обнаружено в 1978 г. в работе [1] для поликарбамидных гелей, набухающих в смеси ацетон – вода. Это явление состоит в резком, часто скачкообразном сокращении размеров образца геля при понижении температуры или ухудшении качества растворителя, в котором набухает сетка. Согласно развитой в работе [2] теории, коллапс есть следствие перехода клубок – глобула в составляющих сетку субцепях; он может осуществляться посредством дискретного скачка (если цепи сетки достаточно жесткие или если образец подвергается одноосному растяжению) и непрерывным (хотя и весьма резким) образом.

Дальнейшее экспериментальное и теоретическое изучение показало [3–7], что важную роль в возможности реализации дискретного кол-