

УДК 541(183.12+64)

© 1991 г. Л. С. Шейнина, Ш. Г. Венгеровская, Р. А. Веселовский,  
В. В. Давиденко

## РОЛЬ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИЭПОКСИДОВ

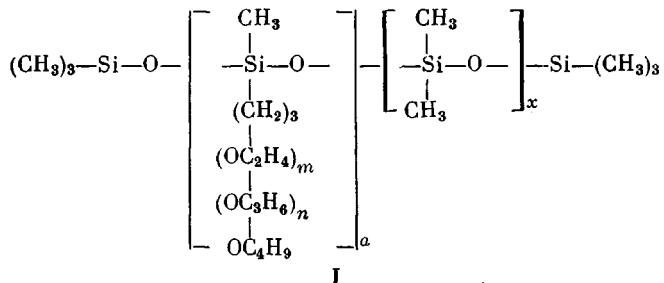
Исследована термодинамика адсорбционных слоев силоксановых ПАВ в простых бинарных системах, моделирующих реальные эпоксидные композиции. Охарактеризованы микроструктура, способность к набуханию и адгезионная прочность полиэпоксидов, отверженных в присутствии ряда концентраций ПАВ. Все изученные характеристики полимеров существенно зависят от количества введенного ПАВ, но эти зависимости носят немонотонный характер. Наблюдаемые зависимости объясняны различной структурой адсорбционных слоев ПАВ, формирующихся в реакционных системах на стадии образования полимеров.

Растворы ПАВ в гетероцепочных олигомерах характеризуются как типичным изменением свойств бинарной системы на границе раздела [1, 2], так и рядом особенностей. Специфическим для поведения ПАВ при введении их в реакционноспособные олигомеры является либо способность вступать с олигомером — растворителем в химическое взаимодействие, либо индифферентность по отношению к нему [3, 4]. Как показано, в первом случае удается добиться стабильного увеличения ряда свойств полимеров, полученных в присутствии ПАВ, в том числе и адгезионной прочности, в то время как во втором зависимость этих свойств от концентрации ПАВ имеет экстремальный характер [3]. Кроме того, по мере расходования олигомера и роста ММ образующегося продукта меняются полярность среды и растворимость ПАВ в реакционной смеси [3], что может приводить к изменению его роли как структурообразователя [5]. Так известно, что для ПУ систем механизм структурообразующего действия индифферентных ПАВ обусловлен образованием в объеме реакционной смеси и на границе с воздухом их адсорбционных слоев и определяется структурой последних, зависящей от концентрации добавки ПАВ [2, 6]. Это является следствием возникающей в процессе отверждения сетчатых ПУ микрогетерогенности реакционных смесей [7].

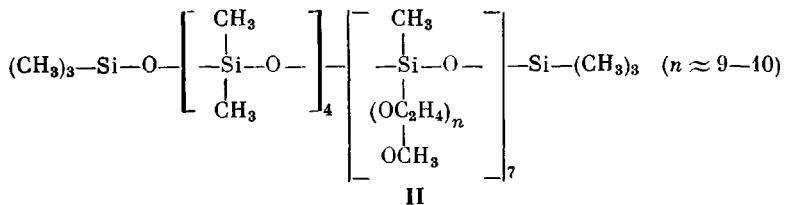
Из литературы известно, что реокинетика образования сетчатых эпоксидных полимеров может быть адекватно описана только исходя из представлений о формировании в реакционной системе локальных сетчатых образований — микрогелей [8]. В таких системах с развитой внутренней границей раздела роль ПАВ очень существенна, однако для этого класса полимеров такой аспект влияния веществ с высокой поверхностной активностью практически не изучен. В связи со сказанным настоящее исследование посвящено установлению влияния и роли ПАВ в формировании структуры сетчатых полиэпоксидов.

В качестве объектов исследования использовали эпоксидную смолу ЭД-20 ( $M_n=350$ , эпоксидное число 22,9, отвакуумированную под давлением 133 Па при 365 К) и полизепоксиды аминного способа отверждения, а также фенилглицидиловый эфир (ФГЭ), являющийся химически чистым, низковязким соединением, по химическому строению представляющим собой половину молекулы смолы ЭД-20, т. е. удобным как модель [9]. ФГЭ подготавливали перегонкой в вакууме (375 К/19 Па) после выдержки над  $\text{CaH}_2$  в течение месяца. Остаточное содержание влаги в эпоксидных соединениях составляло <0,02%. Для изучения структурообразующей роли ПАВ использовали олигомерные ПАВ из класса блок-сополимеров диметилсилоксана и алкиленгликолов, химически индифферентные по отношению к компонентам ис-

следуемой системы. Они являются эффективными ПАВ, работающими при очень низких концентрациях, что делает реальным исследование структуры их адсорбционных слоев и позволяет подойти к решению поставленной задачи.



( $a \approx 3-4$ ,  $m \approx 13$ ,  $n \approx 17$ ,  $x \approx 50-55$ ).



Термодинамическое исследование адсорбционных слоев ПАВ проведено на основе данных по поверхностному натяжению  $\gamma$  их растворов в ФГЭ, полученных методом Вильгельми. В связи с большой продолжительностью установления равновесного состояния поверхностных слоев высокомолекулярных ПАВ [10] их растворы выдерживали в течение двух недель перед определением значений  $\gamma$ . Измерения проводили в стеклянных термостатируемых ячейках по методике [11]. Оценку поверхностного натяжения в ходе реакции отверждения проводили по методу висящей капли [12]. Динамическую вязкость композиции определяли на «Rheotest-2» в измерительном узле цилиндр – цилиндр при постоянной скорости сдвига и температуре  $298 \pm 0,1$  К. Равновесное набухание сетчатых полизопоксидов изучено объемным методом в дилатометрах типа Жарчинского [13] при  $298 \pm 0,1$  К. Степень равновесного набухания определяли как отношение объема поглощенного растворителя к объему полимера до набухания. Микроструктуру отверженных образцов полимеров изучали методом углеродных реплик поверхности отшлифованных образцов на электронном микроскопе JEM-100C. Прочность на нормальный отрыв определяли по ГОСТ 14760-69 для полимеров, отверженных в течение 7 сут при  $298 \pm 2$  К.

Введение любого ПАВ (I или II) в ЭД-20 приводит к существенному снижению  $\gamma$  (пределные значения соответственно  $27,1$  и  $38,8$  мН/м). Как видно, в случае I этот эффект значительней и при использовании модельного соединения с  $\gamma_{20} = 40,9$  мН/м целесообразно исследовать в нем растворы соединения I. Изучено влияние температуры ( $283-313$  К) и концентрации ( $0,001-0,1\%$ , в интервале, не достигающем ККМ) на поверхностное натяжение его растворов в ФГЭ и соответственно на поверхностное давление  $\tau$ , рассчитанное по работе [14].

Из представленных на рис. 1 зависимостей  $\tau$  от концентрации ПАВ для граничных значений температур видно, что наибольшее изменение поверхностного давления наблюдается для низкой температуры в области концентраций добавки  $I < 0,01\%$ . При больших концентрациях ПАВ увеличение ее количества очень мало сказывается на росте поверхностного давления.

Исходя из значений  $\tau$ , при каждой из исследованных температур для всех концентраций по работе [14] рассчитаны величины поверхностных энтропии  $\Delta S_s$  и энталпии  $\Delta H_s$ , характеризующих термодинамику образования адсорбционного слоя ПАВ при соответствующих условиях (рис. 2). Концентрационные зависимости  $\Delta S_s$  и  $\Delta H_s$  свидетельствуют об экстремальном характере изменения термодинамических функций в области 298–313 К (рис. 2, кривая 4,4'–6,6') и о приближении их к минимальному значению при более низких температурах (рис. 2, кривые 1,1'–3,3'). Понижение температуры приводит к расширению максимума и смещению его положения в область более высоких концентраций (от 0,01 до 0,075%). Снижение обеих термодинамических функций до минимальных значений является свидетельством образования наиболее упорядоченной структуры поверхностного слоя [15].

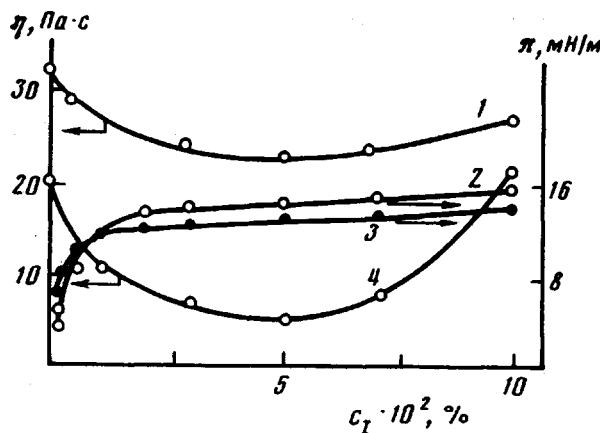


Рис. 1. Концентрационные зависимости динамической вязкости смолы ЭД-20 (1) и продукта взаимодействия смеси смолы ЭД-20 и ФГЭ (85 : 15 по весу) с полиэтиленполиамином (4) при 298 К и поверхностного давления растворов I в ФГЭ при 283 (2) и 308 К (3)

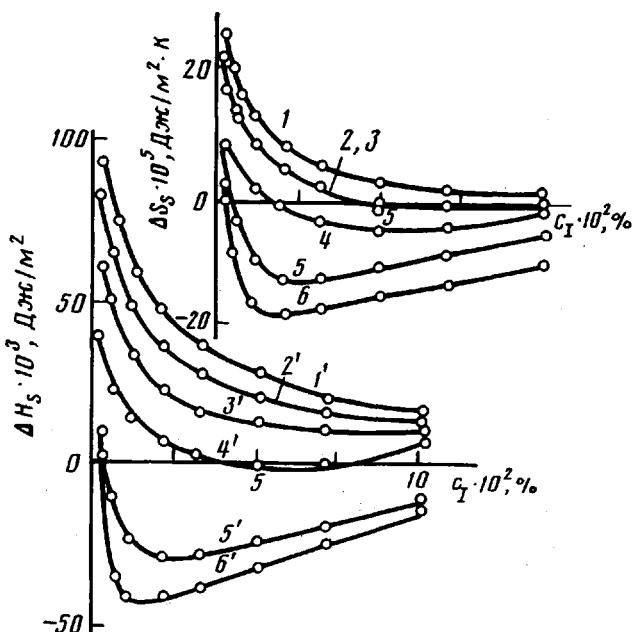


Рис. 2. Зависимости термодинамических функций  $\Delta S_s$  (1–6) и  $\Delta H_s$  ( $1'-6'$ ) поверхностных слоев растворов I в ФГЭ от концентрации ПАВ при 283 (1,  $1'$ ); 288 (2,  $2'$ ); 293 (3,  $3'$ ); 298 (4,  $4'$ ); 308 (5,  $5'$ ); 311 К (6,  $6'$ )

Согласно представлениям, развивающимся в работе [15], при сжатии монослоя ПДМС в его структуре происходит перестройка от молекул, свернутых в форме плоских дисков [16], через уплотнение этих двумерных образований, к последующему изменению конформации молекул в спиралевидную форму. Такая перестройка сопровождается переходом значений функции  $\Delta S_s$  в область отрицательных значений [15]. Уплотнение монослоя силоксанового ПАВ вследствие роста количества его молекул, приходящихся на единицу поверхности, подчиняется одним и тем же закономерностям независимо от приводящих к этому причин: сжимающего усилия [15] или роста концентрации ПАВ в системе, как в нашем случае. Проводя соответствующую аналогию и исходя из наблюдаемого изменения термодинамических функций (рис. 2), можно сделать вывод о том, что функции  $\Delta H_s$  и  $\Delta S_s$  в области отрицательных значений описывают процесс упаковки лиофобных фрагментов молекул спиралевидной конформации до максимально упорядоченного состояния (область экстремума). При даль-

нейшем увеличении концентрации соединения I происходит постепенное разупорядочение адсорбционного слоя [15], что сопровождается повышением значений  $\Delta H_s$  и  $\Delta S_s$  (рис. 2, кривые 4,4'-6,6').

Таким образом, из проведенного термодинамического исследования растворов I в ФГЭ следует, что концентрационные зависимости  $\Delta H_s$  и  $\Delta S_s$  позволяют определять величины  $\gamma_{\text{спл}}$ , при которых формируется поверхностный слой с наиболее плотной упаковкой молекул введенной добавки. Эти концентрации лежат в области значений, заведомо ниже критических и зависят от температуры. Дальнейшее исследование показало, что полученные зависимости термодинамических функций могут быть отнесены и к реальным системам. На рис. 1 (кривые 1, 4) представлены зависимости вязкости ЭД-20 и эпоксидной композиции, являющейся продуктом отверждения смеси ЭД-20 и ФГЭ (весовое соотношение 85 : 15) 1 вес. % полиэтиленполиамина, от концентрации добавки I. Как видно, эти зависимости характеризуются уменьшением вязкости с минимальным значением при 0,05 % ПАВ, что хорошо совпадает с положением экстремума при соответствующей температуре на концентрационных зависимостях  $\Delta H_s$  и  $\Delta S_s$  (рис. 2, кривые 4,4').

Из совокупности представленных данных следует, что при введении соединения I вязкость ЭД-20 или реакционной смеси снижается, причем в тем большей степени, чем более плотно упакованы молекулы ПАВ в адсорбционном слое. Поскольку в данном случае измеряется объемный параметр — вязкость, речь идет о влиянии двух границ раздела: раствор — воздух и поверхность, определяющаяся микрогетерогенной структурой самого эпоксидного олигомера [17] или реакционной смеси. Последнее подтверждается данными по исследованию изменения поверхностного натяжения в системе без ПАВ и содержащей 0,05 % соединения I. В течение 1,5 ч (время до начала перехода реакционной смеси в твердое состояние) система без ПАВ в процессе отверждения характеризуется практическим постоянным значением  $\gamma \approx 45,5$  мН/м, а в присутствии ПАВ — устойчивым ростом этой величины от 31 до 36 мН/м. Следовательно, наблюдаемый в присутствии ПАВ рост  $\gamma$  может быть следствием возникновения и количественного роста в системе микрогелевых образований с соответствующим перераспределением ПАВ между границами раздела реакционная масса — воздух и жидкая часть реакционной массы — микрогель.

Процесс гелеобразования при формировании сетчатых полимеров эпоксидов аминного способа отверждения начинается достаточно быстро и следует ожидать, что изменение свойств отверженного в присутствии разных количеств ПАВ полизпоксида может так же подчиняться зависимостям с экстремумом при концентрации, найденной при исследовании термодинамических функций. Для проверки такого предположения проведено изучение равновесного набухания в ацетоне образцов полимера в виде одинаковых таблеток и прочности на нормальный отрыв kleевого

**Сравнительная характеристика равновесного набухания полизпоксидов, отверженных в присутствии различных количеств ПАВ, и прочности при нормальном отрыве адгезионных соединений на их основе**

Концентрация ПАВ, %		Равновесное набухание в ацетоне $Q_p$	Предел прочности, МПа
I	II		
0,0	0,0	1,9	24
0,003	—	2,3	20
0,03	—	1,5	28
0,05	—	1,4	30
0,07	—	1,6	27
0,1	—	2,2	20
—	0,0003	2,5	18
—	0,003	1,6	29
—	0,005	1,4	32
—	0,007	1,5	30
—	0,01	2,0	21

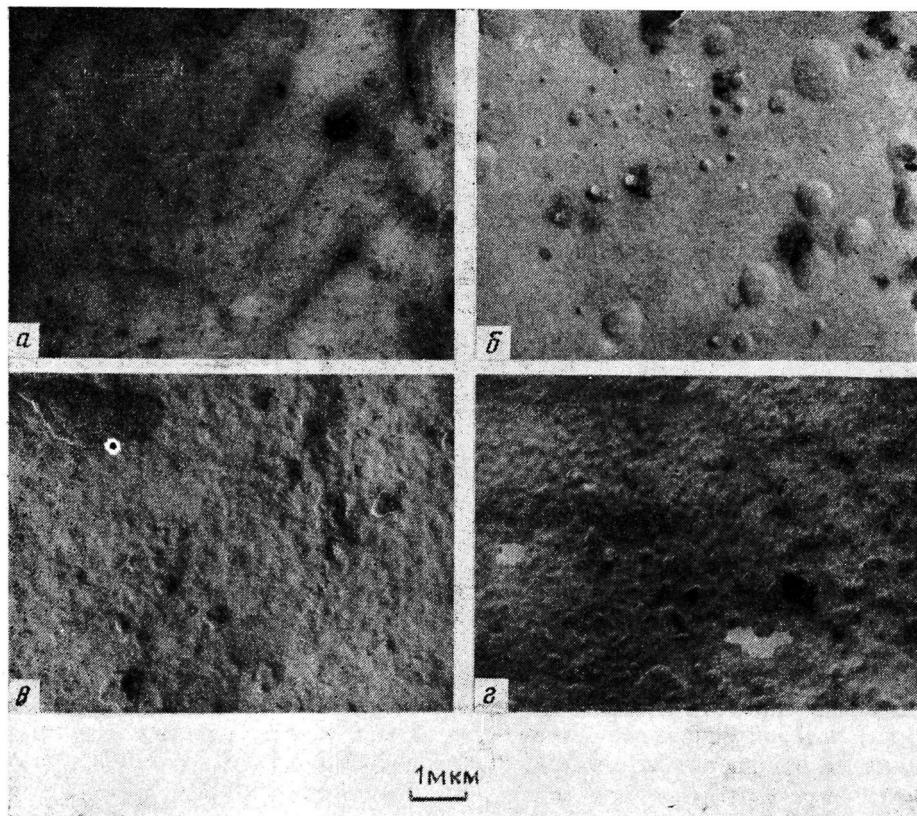


Рис. 3. Микрофотографии поверхности полиэпоксидов, отверженных в отсутствие ПАВ (а) и в присутствии разных количеств ПАВ I (б, в) и II (г). Концентрация ПАВ 0,003 (б); 0,05 (в) и 0,005% (г). а —  $\times 20\,000$ , б — г —  $\times 10\,000$

соединения, полученных из сетчатых полимеров с разным содержанием каждого из ПАВ. Для этих исследований использованы ПАВ I и II, различающиеся строением боковых цепей и, как было показано выше, способностью снижать поверхностное натяжение эпоксидной смолы.

В таблице представлены концентрационные зависимости этих характеристик для отверженного полиэпоксида. Как видно, они для обоих ПАВ носят экстремальный характер и хорошо согласуются друг с другом. Положение максимума прочности и плотности спшивки полимеров соответствует 0,05% (I) и 0,005% (II). Таким образом, существование в отверждающейся системе плотно упакованных слоев ПАВ способствует формированию сетчатого полиэпоксида с большей плотностью спшивки и более высокими адгезионными характеристиками и для соединения I, и для соединения II. Из таблицы также следует, что в области концентраций 0,003% (I) и 0,0003% (II) присутствие ПАВ приводит к образованию полимера с дефектной структурой и соответственно низкой адгезионной прочностью. Такой характер изменения адгезионной прочности наблюдали и ранее [4] в области малых добавок ПАВ. Однако этот экспериментальный факт не нашел удовлетворительного объяснения. Исходя из существенной роли ПАВ в формировании структуры и свойств отверженных полиэпоксидов, представлялось важным оценить влияние добавок I и II на надмолекулярную организацию полимеров.

В связи с этим предпринято изучение морфологической структуры полиэпоксидов, сформированных в присутствии разных количеств ПАВ. Из представленных микрофотографий видно, что сетчатый полимер без добавок (рис. 3, а) характеризуется структурой глобулярного типа с размером образований от 50 до 900 нм. При этом отдельные надмолекулярные образования группируются в складчатые структуры шириной от 50 до

1000 нм. Исследование полимеров с возрастающим содержанием ПАВ показало, что введение ПАВ этого класса способствует уменьшению средних размеров глобулярных образований в полиэпоксидах и формированию в них более однородной и упорядоченной надмолекулярной структуры. Так, например, при концентрации 0,005% (II) (рис. 3, г) и 0,05% (I) (рис. 3, е) структура полимеров характеризуется четко ограниченными глобулярными образованиями диаметром от 50 до 80 нм, которые в свою очередь образуют структуры неправильной формы с максимумом протяженности 250 нм, т. е. оба ПАВ вызывают одинаковые изменения структуры полиэпоксида, правда при различающихся на порядок концентрациях.

Особый случай представляет полимер, содержащий 0,003% (I). Как видно из рис. 3, б, микроструктура этого образца резко отличается от всех остальных, и характеризуется низкой плотностью упаковки беспорядочно расположенных глобулярных образований разного размера. Следовательно, из этих морфологических данных видно, что ПАВ оказывает однотипное по характеру влияние на различные параметры структуры полиэпоксидов, отверждаемых в их присутствии.

Таким образом, введение поверхностно-активных блок-сополимеров диметилсилоксана и алкиленгликолей в отверждающиеся реакционные эпоксидные системы обусловливает их структуру как в жидком, так и в отверженном состоянии. Такая структурная преемственность подтверждает микрогетерогенный характер процесса образования сетчатых полизэпоксидов и, как следствие, возрастания роли поверхностных явлений. Последнее определяет столь значительную роль малых добавок ПАВ, характер которой зависит от конформации, плотности упаковки и расположения по отношению к поверхности раздела молекул ПАВ в поверхностном слое.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мышко В. И., Веселовский Р. А., Липатов Ю. С. // Синтез и физикохимия полимеров. Киев, 1972. Вып. 10. С. 77.
2. Lipatova T. E., Vengerovskaja Sh. G., Feinerman A. E., Sheinina L. S. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 2085.
3. Веселовский Р. А. // Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 1./ Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1986. С. 250.
4. Веселовский Р. А. Регулирование адгезионной прочности полимеров. Киев, 1988. 176 с.
5. Веселовский Р. А., Высоцкая Г. В., Липатов Ю. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 4. С. 915.
6. Шейнина Л. С., Липатова Т. Э., Венгеровская Ш. Г., Нестеров А. Е., Лебедев Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1358.
7. Lipatova T. E. // Pure and Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1/2. P. 27.
8. Куличин С. Г., Астахов П. А., Чернов Ю. П., Кожина В. А., Голубенкова Л. И., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2115.
9. Ли Х., Невиля К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1974. 415 с.
10. Пугачевич П. П., Бегляров Э. М., Лавыгин И. А. Поверхностные явления в полимерах. М., 1982. 198 с.
11. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С. Информационное письмо № 6 ИХВС АН УССР. 1969.
12. Кошевник А. Ю., Кусаков М. М., Лубман Н. М. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 12. С. 1887.
13. Zarczynski A. // Polymery. 1968. V. 13. № 4. P. 156.
14. Jasper J. J., Houseman B. L. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 1. P. 340.
15. Огарев В. А., Арсланов Б. В., Трапезников А. А. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 3. С. 372.
16. Трапезников А. А., Зацепина Т. И., Грачева Т. А., Щербакова Р. Н., Огарев В. А. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 1. С. 174.
17. Маркевич М. А., Рытов Б. Л., Владимиров Л. В., Шашкин Д. П., Ширяев П. А., Соловьев А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1595.

**L. S. Sheinina, Sh. G. Vengerovskaya, R. A. Veselovskii,  
V. V. Davidenko**

**ROLE OF ADSORPTIONAL LAYERS OF SURFACTANTS  
IN FORMATION OF POLYEPOXIDES**

**S u m m a r y**

Thermodynamics of adsorptioinal layers of siloxane surfactants in simple binary systems simulating the real epoxide compositions has been studied. Microstructure, swelling capacity and adhesional strength of polyepoxides cured in the presence of surfactants in different concentration are characterized. All these parameters of polymers depend essentially on the amount of introduced surfactant, but the dependences are nonmonotonous. The regularities observed are explained by the different structure of adsorptioinal layers of surfactants formed in reaction systems on the stage of polymers formation.