

2. Гоба, В. Е Сорбционная очистка сточных вод химических производств с помощью активных антрацитов / В. Е. Гоба, С. С. Ставицкая, А. К. Томашевская, В. М. Викарчук // Химия и технология воды. - 2003. - Т. 25, № 5. - С. 369-377.
3. Краснободько И. Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей / И. Г. Краснободько. – Л : Химия, 1988. - 193 с.
4. Гончарук В.В. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями / В. В. Гончарук, В. М. Радовенчик, М. Д. Гомеля. – К., 2003. – 263с.
5. Іваненко О.І. Очищення стічних вод від барвників магнетно-сорбційним методом / О. І. Іваненко, О. А. Отрох // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2010. – Т. 5, №1. – С. 51-53.
6. Мальований М.С. Адсорбційне очищення стоків від синтетичних барвників. Технологічні аспекти / М. С. Мальований, Г. З. Леськів, І. М. Петрушка, З. С. Одроріг // Хімічна промисловість України. - 2007. – Т. 80, №3. - С. 49-51.

*У статті викладено матеріал по дослідженню молекулярної рухливості модифікованого епоксидного олігомера диоксидом титану. В результаті діелектричних досліджень полімеру показано, що диоксид титану взаємодіє з олігомером, змінюючи рухливість макромолекул*

*Ключові слова: диоксид титану, діелектрика, епоксидний олігомер*

*В статье изложен материал по исследованию молекулярной подвижности модифицированного эпоксидного олигомера диоксидом титана. В результате диэлектрических исследований полимера показано, что диоксид титана взаимодействует с олигомером, изменяя подвижность макромолекул*

*Ключевые слова: диоксид титана, диэлектрика, эпоксидный олигомер*

*This article posted material on the study of molecular mobility of the modified epoxyoligomer titanium dioxide. As a result, the dielectric polymer research showed titanium dioxide reacts with the oligomer by changing the mobility of macromolecules*

*Key words: an insulator, epoxy oligomer, titanium dioxide*

УДК 678.664

## МОДИФІКАЦІЯ ЕПОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРА ДИОКСИДОМ ТИТАНУ

**Л. Д. Масленнікова**

Кандидат хімічних наук\*

Контактний тел.: (044) 406-79-01

E-mail: post@nau.edu.ua

**К. С. Гриньків\***

Контактний тел.: 063-065-37-62

E-mail: grinkiv08@gmail.com

\*Кафедра хімії і хімічної технології

Національний авіаційний університет

пр. Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680

### 1. Вступ

Епоксидні полімери, завдяки комплексу цінних властивостей – високій адгезії до багатьох матеріалів, малому збігу при затвердженні, високій механічній міцності та жорсткості, малій повзучості під навантаженням, з успіхом використовуються в якості клеїв в різноманітних галузях промисловості та побуті [1].

Ще порівняно недавно область використання клеїв обмежувалась головним чином склеюванням дерева, паперу, шкіри, гуми, фарфору, скла, целулоїду і деяких інших матеріалів. У виробництві фанери, меблів, музичних інструментів, в палітурній і канцелярській справі, у взуттєвій промисловості, а також

в побуті для ремонту предметів домашнього вжитку використовувались клеї на основі речовин природного походження - міздрові, кісткові, альбумінові, казеїнові та клеї з натурального каучуку. Велика частина цих склеювальних матеріалів не володіє атмосферостійкістю, схильна до гниття, внаслідок чого клейові з'єднання швидко втрачають свої міцнісні властивості [1].

Сучасні синтетичні клеї склеюють будь-які матеріали, утворюючи високоміцні довговічні з'єднання, здатні працювати в широкому інтервалі температур і в будь-яких кліматичних умовах. Вони придатні для склеювання різних пластичних мас, силікатного і органічного скла, натуральної і штучної шкіри, каучуків і гум, фарфору, кераміки, бетону, графі-

ту, паперу, різних порід дерева, бавовняних та вовняних тканин, виробів із синтетичних волокон, а також сталі, срібла, міді, алюмінієвих, магнієвих, титанових сплавів та інших металів і неметалічних матеріалів.

Важливою властивістю сполук на основі синтетичних клеїв є їх атмосферостійкість, здатність протистояти корозії і гниттю. У ряді випадків клейові сполуки забезпечують герметичність конструкції.

Проте розвиток науки та техніки не стоїть на місці і постійно вимагає нових матеріалів, які б володіли широким спектром властивостей, економічно були вигідними та простими в застосуванні.

Властивість епоксидних композицій можна змінювати, уводячи в них різні наповнювачі. Після введення наповнювачів змінюються механічні, теплоізоляційні, діелектричні властивості. Знання величини діелектричної проникності полімерів дуже важливе для визначення областей їх практичного використання як діелектриків [2].

## 2. Матеріали та методи дослідження

Епоксидні клеї є складними композиціями, до складу яких входять не лише смола і отверджувачі, але й модифікатори, наповнювачі, розчинники. Їх хімічний склад різноманітний, що визначає відмінність в фізико-механічних і технологічних властивостях.

Епоксидні клеї мають хороші технологічні характеристики і можуть використовуватися як в рідкому, так і в твердому стані (порошки, прутки, плівки). Композиції з латентним отверджувачем можна тривало зберігати без погіршення технологічних і експлуатаційних властивостей. Затвердіння клеїв протікає в залежності від складу в широкому інтервалі температур (15–200°C) при невисокому тиску (до 1 МПа). Властивості сполук не настільки чутливі до зміни товщини шару клею, як властивості сполук на інших клеях і відрізняються стабільністю в умовах експлуатації.

В деяких випадках використання клеїв є єдиною можливим способом з'єднання різних матеріалів, оскільки дозволяє значно понизити масу конструкції і збільшити її міцність.

Переконаливим прикладом ефективності використання клеїв є тришарові конструкції, що застосовують практично у всіх сучасних літальних апаратах. Не менш ефективно використовують епоксидні клеї в будівництві, автомобілебудуванні і т.д.

Широке застосування клеїв взагалі і епоксидних зокрема зажадало розробки методів їх дослідження і вивчення впливу різних чинників на зміну працездатності сполук клею, а також залежність характеристики сполук від властивостей клеїв.

## 3. Метод діелектричної релаксаційної спектроскопії

За величиною питомої електричної провідності  $\chi$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) або зворотній їй величині питомого опору  $\rho$  ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ) полімери можуть бути провідниками ( $\rho = 10^3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), напівпровідниками ( $\rho = 10^3 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ )

або діелектриками ( $\rho > 10^3 - 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Полімери – це матеріали з дуже важливими діелектричними (ізолюючими) властивостями. Діелектричні властивості полімерів характеризуються питомим об'ємом  $\rho_k$  і питомим поверхневим опором  $\rho_s$ , електричною міцністю, діелектричною проникністю і рівнем діелектричних втрат.

Діелектрична проникність  $\epsilon'$  дорівнює відношенню ємності конденсатора, заповненого діелектриком ( $\epsilon$ ), до ємності конденсатора, пластини якого розділені вакуумом ( $\epsilon_0$ ):

$$\epsilon' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1)$$

Збільшення ємності конденсатора, заповненого діелектриком, обумовлене утворенням в його об'ємі під дією зовнішнього електричного поля електричного (дипольного) моменту, направленою вздовж поля. Цей момент дорівнює геометричній сумі моментів полів молекул діелектрика. Постійні або наведені диполі молекул створюють електричний момент, що називається моментом диполя  $\mu$ . Постійний момент диполя, тобто той, що існує і за відсутності зовнішнього електричного поля  $\mu_0$ , для низькомолекулярних молекул рівний:

$$\mu_0 = ql \quad (2)$$

де  $q$  - величина заряду;  $l$  - відстань між розділеними позитивним і негативним зарядами (довжина диполя).

Для жорсткої витягнутої макромолекули момент диполя  $\mu$  складається з моментів диполя складових її ланок, оскільки такі макромолекули орієнтуються в полі як єдине ціле. Показано, що в цьому випадку

$$\bar{\mu} = n^2 \mu_0^2 \quad (3)$$

де  $n$  - число ланок в ланцюзі.

З формули (3) видно, що полімери з жорсткими паличкоподібними макромолекулами повинні володіти надзвичайно великими моментами диполя. Це дійсно виявлено для синтетичних поліпептидів, макромолекули яких мають форму витягнутої спіралі. Їх моменти диполя досягають  $10^{-27}$  Кл · м. Моменти диполя гнучколанцюгових полімерів на 1–2 порядки нижчі. Теоретичні розрахунки показують, що для ланцюгів з вільно зчленованими ланками

$$\bar{\mu} = n\mu_0^2 \quad (4)$$

а за умови загальмованого обертання ланок, тобто для реальних гнучколанцюгових полімерів

$$\bar{\mu} = n\mu_{\text{ef}}^2 = n\mu_0^2 g \quad (5)$$

де  $\mu_{\text{ef}}$  - ефективний момент диполя мономерної ланки,  $g$  - кореляційний параметр. Величина  $g$  залежить від міри загальмованості вільного обертання в ланцюзі і, отже, визначається природою мономерної ланки і внутрішньомолекулярною взаємодією. Порівняння  $\mu_{\text{ef}}$  ряду полімерів і  $\mu_0$  насичених сполук, аналогічних по будові мономерним ланкам, показало, що  $\mu_{\text{ef}} > \mu_0$  і, отже,  $g < 1$ . Так, для поліметилметакрилату

$\mu_0 = 4,44 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, а для метилового ефіру ізомасляної кислоти  $\mu_0 = 5,68 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, і в цьому випадку  $g = 0,61$ .

У молекул неполярних діелектриків електричний момент диполя індукується за рахунок часткового розділення (деформації) зарядів в молекулі під дією зовнішнього поля. Електричний момент, що виникає в цьому випадку, називається деформаційним моментом, він пропорційний напрузі прикладеного поля E:

$$\mu = \alpha E \tag{6}$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт пропорційності, що називається поляризуємістю.

Молекули полярних діелектриків мають постійний момент диполя і за відсутності поля. Тому дія поля, в першу чергу, зводиться до орієнтації вже існуючих диполів. Поляризація, що виникає в цьому випадку, називається дипольною або орієнтаційною, а сумарний електричний момент – орієнтаційним.

Деформаційна поляризація, обумовлена виникненням деформаційного моменту у неполярних діелектриків під дією поля, виникає практично миттєво. На відміну від неї орієнтаційна поляризація розвивається в часі і залежить від температури, тобто інтенсивності теплового руху, тому вона часто називається також тепловою поляризацією. Це пов'язано з тим, що для орієнтації диполя по полю, пов'язаному з переміщенням молекул або їх фрагментів, необхідний час, а тепловий рух заважає цьому процесу [3].

З викладеного ясно, що у полімерів процес орієнтації диполів ускладнений через великі розміри молекул і сегментів, внаслідок чого він протікає в часі. Тому при дії на полімерний діелектрик змінного електромагнітного поля виникає зрушення фаз між вектором електричної складової і вектором сумарного електричного моменту, обумовленого поляризацією діелектрика, на кут  $\delta$ , який називається кутом діелектричних втрат. Це призводить до втрати частини енергії зовнішнього електромагнітного поля, прикладеного до полімерного діелектрика, внаслідок переходу в енергію у формі теплоти (діелектричні втрати), оскільки прагнення диполів орієнтуватися «по полю» приводить до переміщення різних груп атомів, пов'язаного з тертям [4].

Кількісно діелектричні втрати характеризуються тангенсом кута діелектричних втрат  $\text{tg } \delta$ , який чисельно дорівнює відношенню активної складової струму, що проходить через конденсатор, заповнений діелектриком (в даному випадку полімером), при прикладанні змінного поля  $I_a$  до ємкісної або реактивної  $I_c$ :

$$\text{tg} \delta = \frac{I_a}{I_c} = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \tag{6}$$

де  $\epsilon''$  - коефіцієнт діелектричних втрат. У свою чергу,  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  пов'язані співвідношенням:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \tag{7}$$

де  $i = \sqrt{-1}$ . Величина  $\epsilon^*$  називається узагальненою діелектричною проникністю.

Знання величини діелектричної проникності полімерів дуже важливе для визначення областей їх практичного використання як діелектриків [5].

#### 4. Експериментальна частина

Для приготування зразків наважку диоксиду титану 0,2 г додають до епоксидної смоли масою 19,8 г, перемішують паличкою до повного розподілення диоксиду титану в масі. Після перемішування додають 10% від маси отриманої суміші поліетиленамін (ПЕА), тобто 2 г, і знову премішують. Дану суміш рівномірно розподіляють на протвени. В даному зразку концентрація диоксиду титану становить 1%, таким же методом готують зразки до 8%, дані для приготування наведені у табл. 1. Після приготування усіх зразків, їх поміщають у сушильну шафу при температурі 120-140°C на протязі 2 год. Потім шафу вимикають і залишають зразки у ній протягом доби.

Таблиця 1

Рецептура модифікованих зразків

№ зразка	m(епоксидної смоли), г	m (TiO <sub>2</sub> ), г	m (ПЕА), г
0	19,8	0	2
1	19,8	0,2	2
2	19,6	0,4	2
3	19,4	0,6	2
4	19,2	0,8	2
5	19,0	1,0	2
6	18,8	1,2	2
7	18,6	1,4	2
8	18,4	1,6	2

Отриманні зразки вирізають приблизно площею 9,78 см<sup>2</sup>, вимірюють їхню товщину за допомогою штангенциркуля і поміщають у контейнер для вимірювання діелектричних втрат. Вимірювання проводяться на приладі – міст перемінного струму Р-5083.

На основі отриманих даних побудована залежність кута діелектричних втрат від частоти, яка приведена на рис. 1.

Для фонового зразка (крива 1, рис. 1) епоксидної смоли дипольно-сегментальні втрати проявляються при частоті – 40 кГц, дипольно-групові при 85 кГц, а при 60 кГц виникають вузли між дипольно-сегментальними і дипольно-груповими втратами, тобто вони є проміжними.

При концентрації диоксиду титану 1% (крива 2) – дипольно-сегментальні втрати проявляються при 35 кГц, тобто вони стають меншими по величині й збільшується рухливість сегментів зі зменшенням кінетичних одиниць. При частоті 50-60 кГц збільшується кількість міжвузлових втрат, але величини їх є менші, ніж сегментальні і більші за групові. Проявляються три дипольно-групові втрати, які зміщуються в сторону великих частот 80 кГц, 85 кГц і аж 95 кГц і відповідно рухливість бічних груп збільшується.

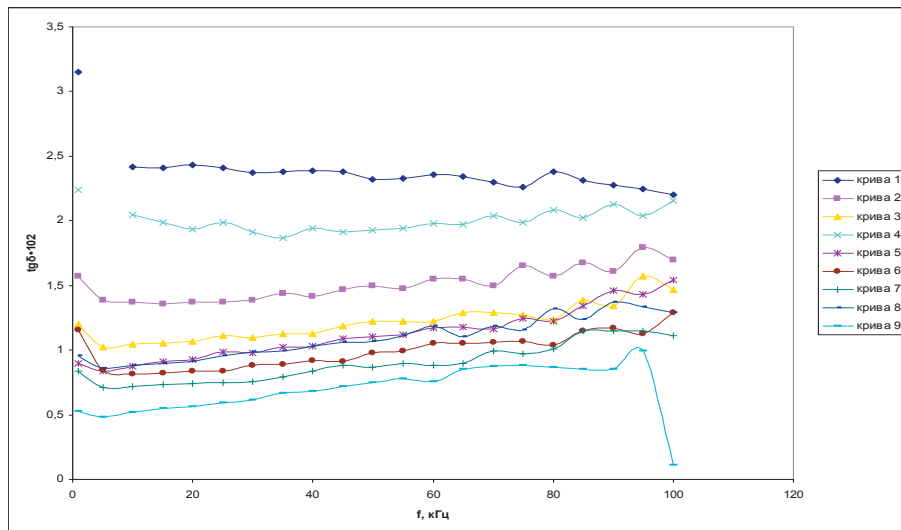


Рис. 1. Графік залежності  $\text{tg}\delta$  від частоти затвердженої епоксидної смоли в присутності  $\text{TiO}_2$

При концентрації диоксиду титану 2% (крива 3) – дипольно-сегментальні втрати проявляють при 25 кГц, тобто вони стають меншими по величині й збільшується рухливість сегментів зі зменшенням кінетичних одиниць. При частоті 45-55 кГц узгоджуються міжвузлові втрати і часково узгоджуються при 65-75 кГц. Чітко проявляються дві дипольно-групові втрати, які проявляються при тих же частотах 85 кГц і 95 кГц, але збільшується максимум при зменшенні ширини лінії і збільшується рухливість груп.

При концентрації диоксиду титану 3% (крива 4) – дипольно-сегментальні втрати проявляють при 25 кГц, тобто вони залишилися незмінними. При частоті 40-70 кГц проявляються міжвузлові втрати і незначно на цьому проміжку при 60 кГц. Тобто взаємодія з диоксидом титану відбувається більш усереднено, що проявляється міжвузловими втратами. Чітко проявляються дві дипольно-групові втрати при нижчих частотах 80 кГц і 90 кГц.

При концентрації диоксиду титану 4% (крива 5) – дипольно-сегментальні втрати практично згасають і незначно проявляються при 25 кГц, тобто вони залишилися незмінними. При частотах від 35-75 кГц значно проявляються міжвузлові втрати на цьому проміжку при 60-65 кГц. Чітко проявляються дипольно-групові втрати, які усереднилися у частоті 90 кГц.

При концентрації диоксиду титану 5% (крива 6) – дипольно-сегментальні втрати не проявляються і незначно проявляються при 20 кГц, тобто вони змістилися в сторону менших частот з незначним збільшенням рухливості сегментів. При частотах від 30-75 кГц проявляються міжвузлові втрати з перевалом піку на 55-60 кГц і усереднюються на цьому проміжку при 60-75 кГц. Проявляються дипольно-групові втрати, які усереднилися у частоті 85-90 кГц.

При концентрації диоксиду титану 6% (крива 7) – дипольно-сегментальні втрати практично усереднилися. При частотах від 45-70 кГц проявляються міжвузлові втрати з піками 45, 55 і 70

кГц. Проявляються дипольно-групові втрати, які змістилися у сторону менших частот 85 кГц, що зв'язано зі зменшенням рухливості малих кінетичних одиниць.

При концентрації диоксиду титану 7% (крива 8) – дипольно-сегментальні втрати практично усереднилися і проявляються з невеликими піками. При частотах 60 і 70 кГц проявляються міжвузлові втрати. Проявляються два дипольно-групових процесів при частотах 80 і 90 кГц.

При концентрації диоксиду титану 8% (крива 9) – дипольно-сегментальні втрати практично усереднилися і проявляються дипольно-групові втрати при частоті 95 кГц, які змістилися в сторону більших частот зі збільшенням рухливості груп.

Як показали дослідження молекулярної рухливості модифікованої затвердженої епоксидної смоли при різних концентраціях модифікатора вона залишається досить жорстким полімером.

При додаванні диоксиду титану уже при малих концентраціях (при 1%) проявляється його взаємодія з основним скелетним ланцюгом і збільшується сегментальна рухливість разом із груповою (рис. 1, крива 2). Ця взаємодія збільшується і пропорційно зростає до концентрації 6%, де сегментальна рухливість усереднюється і не проявляється значними піками. Разом із тим зменшується і групова рухливість.

Можна припустити, що при додаванні диоксид титану до епоксидної смоли, він спочатку проникає у міжмолекулярний простір епоксидної смоли, розсовує частково макромолекули, маючи максимальне координаційне число 8 – координує основний ланцюг і групи у гош-конформацію, (рис. 2):

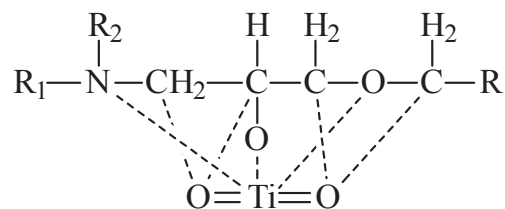


Рис. 2. Гош-конформація сполук із диоксидом титану

Але, оскільки, епоксидна смола має одну –ОН групу, вона володіє малою гнучкістю і є дуже жорсткою, тому ця взаємодія проявляється тільки на внутрішньомолекулярному рівні, як це показали експериментальні дані. При подальшому додаванні модифікатора він переходить із внутрішньомолекулярного простору у верхні шари, тому дипольно-сегментальні і частково дипольно-групові втрати усереднюються і більш чітко проявляється міжвузлова рухливість, яка спричинена взаємодією

диоксиду титану з епоксидною смолою у поверхневих шарах.

Саме при надлишковій кількості низькомолекулярної добавки в полімерній системі виникає нівелююче зростання міжвузлових діелектричних втрат, і саме тут проявляється не внутрішня, а зовнішня пластифікація (рис. 1, крива 7). І за рахунок такого механізму дії диоксиду титану на епоксидну смолу, він виступає при концентрації 8% пластифікатором.

Діелектрична проникність в загальних рисах оцінює поляризаційні ефекти в полімерних матеріалах. Для досліджуваних модифікованих епоксидних олігомерів  $TiO_2$  оцінювалась рівноважна діелектрична проникність, яка одержується при максимальних значеннях частот в частотній залежності  $\epsilon''$ . Проведена графічна інтерпретація концентраційних залежностей рівноважної діелектричної проникності (рис. 2). Як видно із рис. 2, при вмісті модифікатора від 1, 3 і 7% спостерігається процес пластифікації, а при концентрації 2 і 6% - антипластифікація, яка супроводжується збільшенням діелектричної проникності.

З графіка наведеного на рис. 3 можна сказати, що пластифікація відбувається як при малих так і при великих концентраціях диоксиду титану.

З одержаного графіка діелектричної проникності видно, що диоксид титану впливає на експлуатаційні властивості епоксидного полімеру. Він вступає в диполь-дипольну взаємодію з епоксидним олігомером і тим самим змінює рухливість макромолекул в полімері. В даній роботі  $TiO_2$  виконує роль пласти-

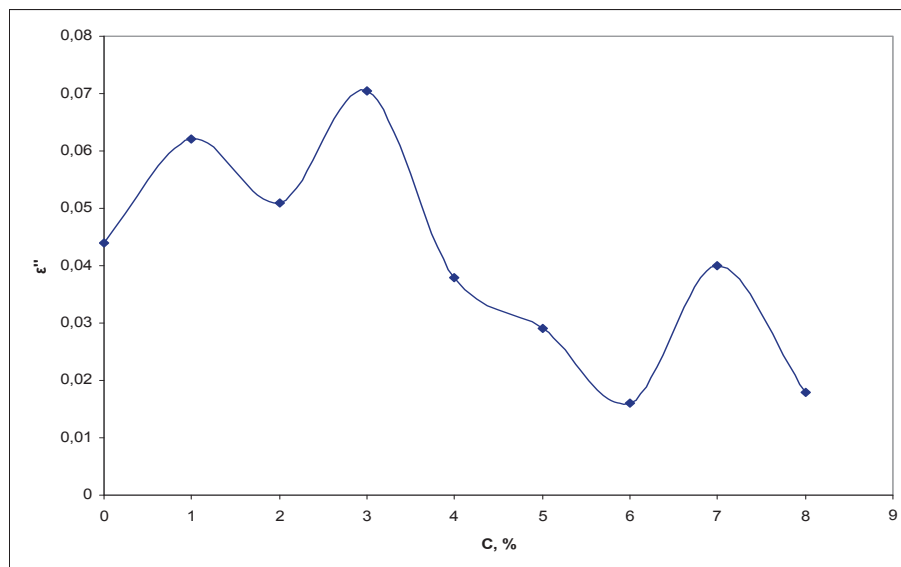


Рис. 3. Графік залежності рівноважної діелектричної проникності епоксидної смоли від вмісту диоксиду титану

фікатора. Він розсовує макромолекули олігомеру оточуючи їх мономолекулярним шаром і екранує полярні групи. Взаємодія між ланками різних макромолекул замінюється взаємодією цих ланок із молекулами диоксиду титану. У результаті виникнення проміжного шару в значній мірі припиняється безпосереднє стискання макромолекул під дією деформацій. Додавання диоксиду титану призводить до значного зниження дипольно-сегментальних процесів релаксації.

## 5. Висновки

Таким чином можна прийти до висновку, що модифікація епоксидного олігомера диоксидом титану призводить до пластифікації полімеру, що, в свою чергу, призводить до покращення фізико-механічних характеристик.

## Література

1. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст] / И. С. Охрименко, Верхованцев В. В. - Л.: Химия, 1978. - 392 с.
2. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учеб. / Ю. Д. Семчиков. - Н.: Издательство Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; М.: Издательский центр «Академия», 2003. - 368 с.
3. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учеб. / П. М. Шур. - М.: Высш. школа, 1981. - 656 с.
4. Релаксационные явления в полимерах [Текст] / под ред. Ю. В. Зеленова. - Л.: Химия, 1972. - 376 с.