

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ЭПОКСИДНЫХ  
ОЛИГОМЕРОВ

*Гурмакова И. Н., Амфитеатрова Т. А., Кабанов Н. М.,  
Тарасов А. И., Морозова Н. И., Огарев В. А.*

В работах [1, 2] показано, что одним из факторов, влияющих на структуру и свойства сетчатых полимерных пленок, сформированных из раствора, является предыстория взаимодействия полимера с растворителем. С другой стороны, известно [3], что представления о растворах полимеров нельзя полностью переносить на растворы олигомеров.

В настоящей работе исследовано влияние концентрации и природы растворителя на структурообразование в растворах эпоксидного олигомера и исследованы структурные характеристики полимерных пленок на их основе.

Использовали растворы промышленного эпоксидного олигомера Э-05К ( $M_n = 3000$ ;  $M_w/M_n = 1,95$ ). Растворители очищали согласно методикам, приведенным в работе [4]. Концентрации с растворов варьировали от 1 до 50 вес.%. Термодинамическое качество растворителей оценивали по значениям констант Хаггинса  $K_H$ , которые определяли вискозиметрически в интервале концентраций олигомера 10–50 г/л [5]. Реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре с коаксиальными цилиндрами и термостатированным измерительным узлом в диапазоне скоростей деформации 0,1–160 с<sup>-1</sup>. Вязкость  $\eta$  растворов измеряли в интервале 20–80°; погрешность определения вязкости не превышала 10%.

Для изучения зависимости  $\eta$  от  $M_n$  эпоксидный олигомер фракционировали осаждением водой из 10%-ного раствора в ацетоне с последующей отгонкой растворителя в вакууме.  $M_n$  выделенных фракций определяли методом ГПХ. Элюирование эпоксидных олигомеров проводили ТГФ на колонках с внутренним диаметром 7,8 и высотой 1220 мм при 30°. Скорость подачи элюента составляла 1 мл/мин.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» в области частот 3200–3600 см<sup>-1</sup>.

Для оценки влияния природы растворителя на структуру покрытий из растворов эпоксидного олигомера формировали пленки толщиной 20 мкм на алюминиевой фольге. Отвердителем служил бутанолизированный фенольный олигомер ФПФ-1 (25% от Э-05К), а ускорителем реакции отверждения – о-фосфорная кислота (0,6 вес.%). Отверждение покрытий проводили при 215° в течение 10 мин. Испытания свободных пленок, полученных после стравливания подложки в 10%-ном растворе NaOH, проводили на приборе «Instron-1122». В качестве параметра, характеризующего структуру спиттого полимера, использовали ММ межузлового сегмента  $M_c$ , которую рассчитывали по равновесному модулю в высокоэластическом состоянии [6].

В результате реологических исследований растворов с различной концентрацией эпоксидного олигомера найдено, что зависимости  $\lg \eta_{отн} - c$  (рис. 1) имеют два прямолинейных участка для всех исследуемых растворителей, причем с ростом концентрации их наклон возрастает. Следует отметить, что для растворов полимеров производная выше указанной зависимости уменьшается с ростом  $c$ . Это объясняют изменением объема полимерных молекул в растворе [7]. Наличие излома на зависимости вязкости от концентрации полимера в двойных логарифмических координатах связывают с образованием сетки зацеплений при концентрациях выше критической [8].

В нашем случае линейаризация и излом наблюдаются в координатах  $\lg \eta_{отн} - c$ . Значения критических концентраций, определенных по этим зависимостям, приведены в таблице. Существование сетки зацеплений в 10–30%-ных растворах олигомеров маловероятно. Видимо, природа структурообразования в данном случае иная. Исходя из ассоциативного характера структуры эпоксидных олигомеров в отсутствие растворителя [9], можно предположить, что в процессе растворения происходит разрушение ассоциатов, причем полнота разрушения должна зависеть от качества растворителя.

Для разбавленных растворов (рис. 1) за исключением самого плохого с термодинамической точки зрения растворителя — хлороформа качество растворителя не влияет на концентрационную зависимость вязкости. В растворах с концентрацией эпоксидного олигомера выше 10% проявляется влияние качества растворителя на относительную вязкость. Вероятно, с увеличением концентрации олигомера происходит образование ассоциа-

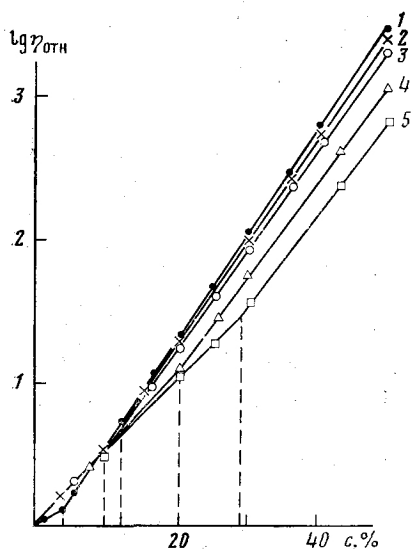


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма относительной вязкости от концентрации эпоксидного олигомера в хлороформе (1), изоформоне (2), циклогексаноне (3), этилцеллозольве (4), ДМФА (5)

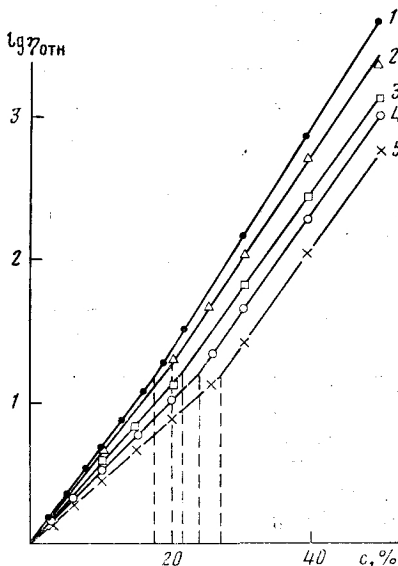


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма относительной вязкости раствора в этилцеллозольве от концентрации эпоксидного олигомера с  $M_n=4630$  (1), 4210 (2), 3510 (3), 2620 (4) и 1790 (5)

тов, и  $c_{кр}'$  является критической концентрацией их образования. Зависимость  $c_{кр}'$  от качества растворителя подтверждает это предположение. Действительно, так как с улучшением качества растворителя увеличивается взаимодействие олигомер — растворитель, для образования ассоциатов необходимо большее количество эпоксидных молекул. Для растворов с концентрацией выше  $c_{кр}'$  относительная вязкость при одинаковой кон-

**Характеристики растворов Э-05 К и полимерных пленок на их основе**

Растворитель	$K_H$	$c'_{кр}, \%$	$c_{кр}, \%$	$M_c, \text{кг/кмоль}$
Хлороформ	0,95	4,5	—	—
Изоформон	0,70	10	25	2500
Циклогексанон	0,56	12	33	1600
Этилцеллозольв	0,53	20	38	1400
ДМФА	0,45	28	—	1100

центрации больше в случае плохих растворителей, так как большее количество эпоксидных молекул должно находиться в виде ассоциатов.

Критическая концентрация ассоциатов зависит также от  $M_n$  эпоксидного олигомера (рис. 2). Чем выше  $M_n$ , тем к меньшим значениям сдвигается  $c_{кр}'$ , т. е. образование ассоциатов в растворе происходит при меньшей концентрации эпоксидных молекул, но размер их возрастает, что

приводит к увеличению относительной вязкости с ростом  $M_n$ . Эти данные подтверждают предположение об увеличении степени ассоциации олигомера с ухудшением качества растворителя. Из рис. 2 видно, что наклон прямолинейного участка после  $c_{кр}$  с ростом  $M_n$  несколько возрастает. Это связано с неодинаковым увеличением размера ассоциатов для олигомеров разных ММ. Возрастание наклона зависимости  $\lg \eta_{отв} - c$  после  $c_{кр}$ , отмеченное выше, вызвано увеличением ММ частиц при ассоциации.

Можно было ожидать, что при дальнейшем увеличении концентрации раствора произойдет образование сетчатой структуры из ассоциатов мо-

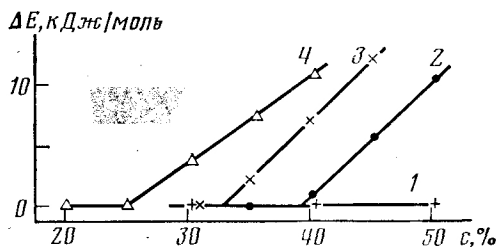


Рис. 3. Зависимость разности энергий активации, рассчитанных до и после излома зависимости  $\lg \eta$  от  $1/T$  от концентрации Э-05К в ДМФА (1), этилцеллозолье (2), циклогексаноне (3) и изофороне (4)

лекулу, что проявится во вторичном изменении наклона зависимости  $\lg \eta_{отв} - c$ . Однако при данных условиях изучения реологических характеристик растворов (скорость деформации составляла  $160 \text{ с}^{-1}$ ) критическая концентрация сетчатой структуры не была обнаружена, поэтому исследовали температурную зависимость вязкости растворов для концентрации выше  $c_{кр}'$  при скоростях деформации  $0,1 - 0,5 \text{ с}^{-1}$ . При этом было найдено, что зависимости  $\lg \eta$  от  $1/T$  состоят из двух прямолинейных участков с точкой излома при  $50^\circ$ . Рассчитанные разности кажущихся энергий активации вязкого течения до и после излома в зависимости от концентрации растворов приведены на рис. 3. Из этого рисунка можно определить концентрации растворов оксидного олигомера, при которых образуется сетчатая структура в различных растворителях. Отметим, что при использовании в качестве растворителя ДМФА (константа Хаггинса имеет наибольшее значение) зависимости  $\lg \eta$  от  $1/T$  линейны для всех исследованных концентраций, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии сетчатой структуры в растворе. Значения  $c_{кр}$  в зависимости от природы растворителя изменяются аналогично изменению значений  $c_{кр}'$  (таблица), т. е. если ассоциаты в растворе образуются при более низкой концентрации, то и образование сетчатой структуры начинается при меньших значениях  $c$ .

Для подтверждения структурообразования в растворах изучали изменение напряжения сдвига  $P$  от скорости деформации  $\dot{\epsilon}$ . Кривые течения растворов оксидного олигомера в этилцеллозолье приведены на рис. 4. Видно, что зависимость  $\lg \dot{\epsilon} - \lg P$  для 30%-ного раствора линейна, а на кривых течения 40- и 50%-ных растворов наблюдается отклонение от линейности, свидетельствующее о структурообразовании в растворе. Поведение растворов оксидного олигомера в изофороне и циклогексаноне аналогично. Для всех же исследуемых концентраций оксидного олигомера в ДМФА зависимость  $\lg \dot{\epsilon} - \lg P$  линейна, что согласуется с данными по температурной зависимости вязкости.

Для выяснения характера связей, за счет которых происходит образование структуры, изучали ИК-спектры 40%-ного раствора до и после воздействия на него деформации сдвига  $100 \text{ с}^{-1}$  в течение 30 мин. Как следует из рис. 5, восстановление структуры раствора происходит за счет увеличения числа связанных гидроксильных групп, что свидетельствует об образовании водородных связей, ответственных за структурообразование в растворах оксидного олигомера.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от концентрации растворов оксидные олигомеры образуют ассоциаты и сетча-

тую структуру, причем критические концентрации этих структур зависят от качества растворителя.

Можно было ожидать, что при получении эпоксифенольных покрытий в случае использования плохого с термодинамической точки зрения растворителя распределение фенольного олигомера в эпоксидном из-за высокой степени ассоциации последнего будет неравномерным, что приведет к увеличению ММ межзвучного сегмента  $M_c$  в полимерной пленке. Действительно, как следует из таблицы, наименьшее значение  $M_c$  имеют пленки,

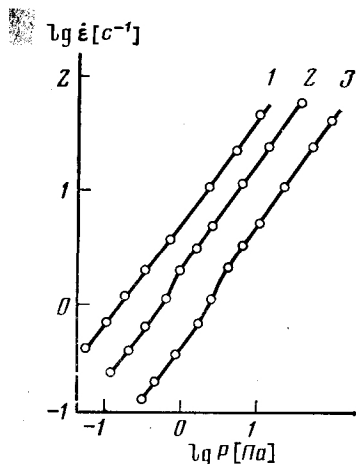


Рис. 4

Рис. 4. Кривые течения растворов в этилцеллозольве с концентрацией эпоксидного олигомера 30 (1), 40 (2) и 50% (3)

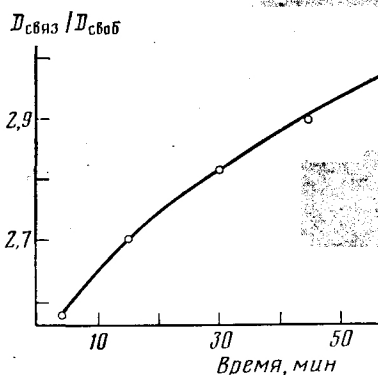


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость отношения оптической плотности связанных к оптической плотности свободных гидроксильных групп от времени после воздействия деформации сдвига на 40%-ный раствор Э-05К в хлороформе

полученные из раствора в термодинамически хорошем растворителе и наибольшее в термодинамически плохом. Вероятно, в плохом растворителе значительное количество реакционноспособных групп эпоксидного олигомера заблокировано вследствие структурообразования, что приводит к образованию редкосшитой полимерной сетки. Однако необходимо отметить, что полученное различие в свойствах сшитых полимеров — чисто кинетический эффект, так как время реакции отверждения значительно меньше времени диссоциации эпоксидных ассоциатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хозин В. Г., Полянский А. А., Будник Ю. М., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2308.
2. Курбаналиев М. К., Дустов И. К., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2291.
3. Будтов В. П. В кн.: Новое в реологии полимеров. Матер. XI Всесоюз. симп. по реологии. М.: ИНХС АН СССР, 1982, вып. 1, с. 97.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки/Под ред. Варшавского Я. М. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
5. Рафиков С. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. Т. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1968. 303 с.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 375.

7. Пржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.  
8. Древаль В. Е. В кн.: Реология. Полимеры и нефть. Новосибирск, 1977, с. 22.  
9. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
30.1.1985

УДК 541.64:539.893

## ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

*Скородумов В.Ф., Годовский Ю.Б.*

Важным аспектом термодинамики твердого состояния полимеров является исследование плавления и кристаллизации частично-кристаллических полимеров при повышенном давлении. Кроме возможности обнаружить высокobarические кристаллические модификации в полимерах [1], такие исследования позволяют получить важную количественную информацию о зависимости теплоты и энтропии плавления от давления, что важно для построения теории твердых полимеров [2]. Несмотря на возрастающее число исследований такого рода, значительная их часть ограничена сравнительно невысокими давлениями. Вместе с тем экстраполяция в область высоких давлений может привести к ошибочным результатам. Поэтому основная цель настоящей работы — исследование плавления высококристаллического ПЭО в расширенном (по сравнению с другими исследованиями) интервале давлений.

На результаты исследований термодинамических свойств полимеров при повышенных давлениях большое влияние оказывает тип установки, на которой проводятся исследования. В ряде работ [2] сообщается о несовпадении данных, полученных при исследовании полимеров на установках типа поршень — цилиндр и гидростатического типа. Исследования проводили на установке квазигидростатического типа [3], что позволило избежать ряда нежелательных явлений, появляющихся в установках типа поршень — цилиндр, и повысить достоверность исследований. Давление измеряли манометром сверхвысокого давления типа СВ класса точности 1,0 с верхним пределом измерений 10 000 атм. Температуру образца и тепловые эффекты измеряли ячейкой для ДТА с внешним нагревателем [4]. По результатам калибровки точность измерения температур составила  $\pm 1$  К, теплот плавления  $\pm 15\%$ , что соответствует обычной точности определения теплот плавления полимеров методом ДТА при атмосферном давлении [5]. Объектом исследования являлся ПЭГ с  $M=4 \cdot 10^4$  со степенью полидисперсности  $< 1,1$  фирмы «Schuchardt» (ФРГ), термодинамические свойства которого при атмосферном давлении хорошо исследованы [6]. Для устранения влияния передающей давление среды (кремнийорганическая жидкость ПЭС-5) на образец, его помещали между двумя круглыми мембранами из нержавеющей стали толщиной 80 мкм, края которых плотно поджимались друг к другу. Вес образца не превышал 0,1 г. Скорость нагревания составляла 1–1,5 град/мин, охлаждения — 1,5–3 град/мин.

Предварительные исследования показали, что температурный интервал плавления ПЭО в исследованной области давлений практически не зависел от давления и составлял  $\sim 13$  К. Это свидетельствует о высокой степени кристалличности как исходного ПЭО, так и образца, закристаллизованного при повышенных давлениях. Значительное расширение температурного интервала плавления ПЭО с повышением давления, обнаруженное в работе [7], можно объяснить недостатками установки типа поршень — цилиндр и низкой степенью кристалличности исходного образца.

Зависимость температуры плавления ПЭО от давления приведена на рис. 1. Экспериментальные результаты, обработанные по методу наи-