

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:532.77:678.6

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ  
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

Курмакова И. Н., Трифонова Ю. Ф., Иванов А. И.,  
Амфитеатрова Т. А., Кабанов Н. М.

Растворы полимеров и олигомеров, как правило, являются структурированными системами [1, 2], поэтому для выбора оптимальных условий их переработки необходимо знать общие закономерности структурообразования в них. Известно [3], что реологические свойства растворов существенно зависят от межмолекулярных взаимодействий. В настоящей работе изучены свойства растворов эпоксидиановых олигомеров, используемых для получения лакокрасочных покрытий и клеев.

Исследовали растворы промышленных эпоксидиановых олигомеров Э-40 ( $\bar{M}_n = 8 \cdot 10^2$ ), Э-45 ( $\bar{M}_n = 10^3$ ), Э-05К ( $\bar{M}_n = 3 \cdot 10^3$ ), Э-01 ( $\bar{M}_n = 2,08 \cdot 10^4$ ) и высокомолекулярной фракции олигомера Э-01 ( $\bar{M}_n = 8 \cdot 10^4$ ), полученной при фракционировании осаждением гексаном из 10%-ного раствора в циклогексаноне с последующей отгонкой растворителя в вакууме. Используемые в работе растворители очищали перегонкой.

Исследование рассеяния света растворами эпоксидианового олигомера с  $\bar{M}_n = 3 \cdot 10^3$  в хлороформе проводили на гониометре «ALV-SP-81» при угле рассеяния  $30^\circ$ . Перед измерением растворы очищали от пыли многократным фильтрованием через фильтр с диаметром пор 0,22 мкм. Вязкость растворов измеряли на ротационном вискозиметре «Эмила» (Дания) с коаксиальными цилиндрами диаметром 20 и 15 мм и термостатированным измерительным узлом при скорости деформации  $160 \text{ с}^{-1}$  и температуре 298 К.

Особенностью эпоксидиановых и других промышленно важных олигомеров является то, что их концевые фрагменты, содержащие реакционно-способные группы, более полярны, чем повторяющиеся звенья цепи [4]. Этим обусловлена повышенная склонность концевых групп олигомеров к различным межмолекулярным взаимодействиям, таким, как диполь-дипольные и водородные связи, что может приводить к ассоциации в растворе.

В случае растворов полимеров, отличающихся от олигомеров тем, что влияние взаимодействия концевых групп на их свойства пренебрежимо мало, ассоциация возможна лишь в результате межмакромолекулярных взаимодействий звеньев цепи. Такие взаимодействия носят, как правило, кооперативный характер [5, 6], вследствие чего ассоциация в растворах протекает полностью, приводя к фазовому разделению. В случае же растворов олигомеров, как уже отмечалось, ассоциация может протекать и за счет взаимодействия концевых групп, которое может оказаться энергетически более выгодным, чем взаимодействие менее полярных групп

Рис. 1. Зависимость приведенной интенсивности рассеяния света  $c/I$  (1), размера частиц  $2r$  (2) и логарифма относительной вязкости  $\lg \eta_{\text{отн}}$  (3) от концентрации эпоксианого олигомера Э-05К в хлороформе

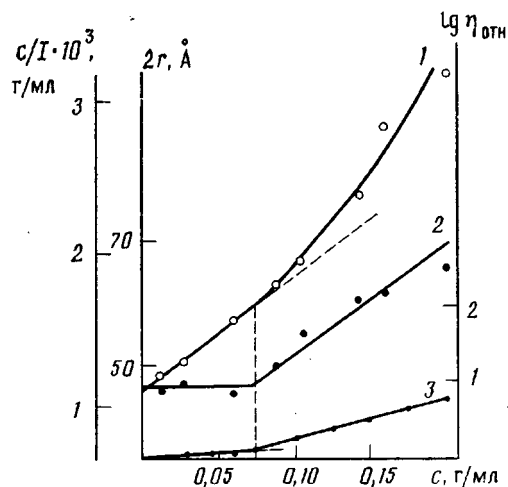


Рис. 1

Рис. 2. Концентрационные зависимости логарифма относительной вязкости растворов эпоксианых олигомеров в циклогексаноне (а) и ДМФА (б). 1 — Э-40, 2 — Э-45, 3 — Э-05К, 4 — Э-01, 5 — высокомолекулярная фракция олигомера Э-01

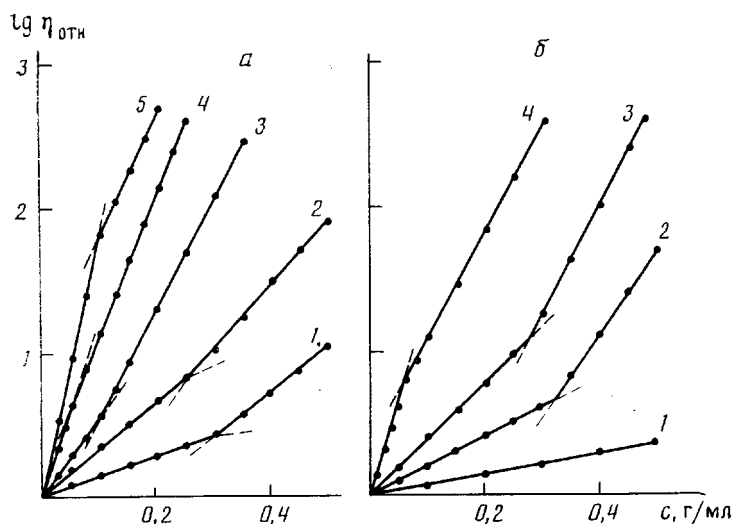


Рис. 2

звеньев цепи. Поэтому указанное взаимодействие, не будучи кооперативным, может приводить к образованию устойчивых ассоциатов в тех условиях, когда межмолекулярного взаимодействия звеньев цепи еще недостаточно для агрегации.

Об образовании ассоциатов в растворе эпоксианого олигомера с  $M=3 \cdot 10^3$  свидетельствуют данные, полученные методом неупругого рассеяния света. На рис. 1 представлены зависимости приведенной интенсивности рассеяния света (кривая 1) и размера частиц (кривая 2) от концентрации эпоксианого олигомера в хлороформе. Видно, что наклон зависимости приведенной интенсивности рассеяния света, начиная с концентрации 0,07 г/мл, возрастает. При этом до указанной концентрации размер частиц не меняется и равен 46 Å, а при увеличении концентрации до 0,2 г/мл возрастает до 70 Å.

Исследования реологических свойств растворов эпоксианых олигомеров также свидетельствуют об ассоциации их молекул. На рис. 2 представлена концентрационная зависимость относительной вязкости растворов олигомеров различной ММ в циклогексаноне (рис. 2, а) и ДМФА (рис. 2, б). Аналогичные зависимости были получены ранее [7] и для растворов эпоксианых олигомеров в этилцеллозольве. Концентрацион-

ная зависимость вязкости в полулгарифмических координатах в общем случае аппроксимируется двумя прямолинейными участками. Необходимо отметить, что для растворов олигомеров с  $M=8 \cdot 10^2$ ,  $10^3$  и  $3 \cdot 10^3$  наклон зависимости  $\lg \eta_{отн}$  от концентрации возрастает, что указывает на образование в растворе ассоциатов и связано с увеличением их ММ с повышением концентрации. При этом концентрация, соответствующая точке излома, является критической концентрацией образования ассоциатов эпоксидианового олигомера  $C_{кр}$ .

Действительно, положение излома на зависимости  $\lg \eta_{отн}$  от  $C$ , полученной для олигомера с  $M=3 \cdot 10^3$  (рис. 1, кривая 3), хорошо совпадает со значением концентрации, при которой начинается агрегация (рис. 1, кривая 2).

Значение критической концентрации зависит от ММ олигомера: с ростом ММ значение  $c_{кр}$  уменьшается.

Ранее полученные для некоторых систем результаты [7] показывают, что в исследуемой области концентраций напряжение сдвига пропорционально градиенту скорости деформации. Отклонение от линейности наблюдается лишь при концентрациях, существенно превышающих критическую. В этом случае измеренная в настоящей работе вязкость при скорости деформации  $160 \text{ с}^{-1}$  соответствует разрушенной пространственной структуре.

Следует отметить, что с увеличением ММ олигомеров зависимость  $\lg \eta_{отн}$  от концентрации спрямляется. Это указывает на снижение тенденции к образованию ассоциатов с ростом ММ, что хорошо согласуется с предположением об основной роли концевых групп в межмолекулярном взаимодействии. В случае растворов олигомеров с  $M=2,08 \cdot 10^4$  и  $8 \cdot 10^4$  производная зависимости  $\lg \eta_{отн}$  от концентрации убывает с ростом последней, что характерно для высокомолекулярных соединений и объясняется сжатием макромолекулярных клубков в результате их объемных взаимодействий. При этом структурообразование в растворах полимеров обычно связывают с флуктуационной сеткой зацеплений [1]. В случае же растворов олигомеров, размеры молекул которых невелики, образование сетки зацеплений маловероятно.

Обращает на себя внимание тот факт, что величина  $c_{кр}[\eta]$  имеет значения 1,3–1,5, т. е. образование ассоциатов характерно для умеренно концентрированных растворов эпоксидиановых олигомеров.

Таким образом, наблюдаемые возрастание наклона зависимости приведенной интенсивности рассеяния света и логарифма вязкости от концентрации эпоксидиановых олигомеров, а также увеличение размера частиц в растворе после  $c_{кр}$  свидетельствуют об ассоциации молекул.

Авторы выражают благодарность В. А. Касаикину за предоставленную возможность проведения эксперимента по светорассеянию и помощь в интерпретации результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Древалъ В. Е. // Реология полимеров и нефть/Под ред. Г. В. Виноградова. Новосибирск. 1977. С. 7.
2. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 659.
3. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М. 1964. 318 с.
4. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А. Химия и технология пленкообразующих веществ. М. 1981. 446 с.
5. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. // Успехи химии и физики полимеров. М. 1983. С. 3.
6. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
7. Курмакова И. Н., Амфиитеатрова Т. А., Кабанов Н. М., Тарасов А. И., Морозова Н. И., Огарев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 906.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
15.XII.1986