

УДК 532.77:536.4:539.2

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ  
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ  
РАСТВОРАХ ОЛИГОМЕРА**

*B. Н. Захарычев, B. С. Каверинский*

В настоящее время выявляется достаточно четкая тенденция к изучению проблемы структурообразования в концентрированных растворах полимеров [1, 2]. Известно [3], что уже в 1%-ных растворах макромолекулы не существуют индивидуально, а ассоциированы и образуют определенные надмолекулярные структуры. Первичными надмолекулярными структурами в растворах являются пачки или агрегаты, в результате взаимодействия которых возникают флюктуационные сетки [1, 2]. Предполагается [2] существование флюктуационных параллельно упакованных агрегатов для системы жестких макромолекул.

При исследовании структурообразования совершенно необходима оценка роли термодинамического качества растворителя и температуры при одновременном учете концентрации полимера. Согласно современным представлениям, развитым в работах Тагер с сотр. [4, 5], влияние концентрации, температуры и природы растворителя проявляется сходным образом, и можно выделить долю каждого фактора в структурообразовании. Оценку степени структурообразования удобно проводить по эффективным величинам энергии активации вязкого течения  $E_\eta$  [5, 6] и энергии активации электропроводности  $E_x$  [7] раствора, рассчитанных из температурной зависимости вязкости и электропроводности.  $E_\eta$ , являясь дифференциальной величиной, суммарно зависит от факторов, определяющих изменение надмолекулярной структуры, т. е. от природы растворителя, температуры, напряжения сдвига, концентрации полимера, и, как показано в работе [8], более чувствительна и надежна в оценке структурообразования, чем вязкость. Изменение величины  $E_\eta$  раствора отражает изменение межмолекулярного взаимодействия и прочности структуры полимера в растворе [6, 9].

Ранее в нашей работе [10] при исследовании температурных зависимостей вязкости и электропроводности растворов глифталевой смолы в *n*-ксилоле обнаружен высокотемпературный период  $T_\pi$ , который обусловлен изменением подвижности молекул олигомера и разрушением надмолекулярных структур. Предполагается, что этот переход аналогичен рассматриваемому в работе [11]. При температуре перехода  $T_\pi$  происходит изменение величины корреляционно связанных  $E_\eta$  и  $E_x$  и тем заметнее, чем выше концентрация олигомера в растворе. В данной работе на примере той же глифталевой смолы рассмотрено влияние природы органического растворителя на величину сопоставляемых друг с другом  $E_\eta$  и  $E_x$ .

При исследовании использовали ту же глифталевую смолу 90, что и в работе [10]. Характеристика применяемых в работе органических растворителей приведена в табл. 1 [12].

Методика определения вязкости и электропроводности растворов в неполярных растворителях описана нами ранее [10], а измерение электропроводности в полярных растворителях проводили на переменном токе частотой 1 кГц [13]. Исследованный интервал температур 10–80°; температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Образцы растворов и смолы без растворителей обладали ньютоновской вязкостью во всей исследованной области напряжений (10–200 г/см<sup>2</sup>).

Установлено, что прямолинейные зависимости  $\lg \eta = f(1/T)$  и  $\lg \kappa = f(1/T)$  для концентрированных растворов глифталевой смолы в различных растворителях также претерпевают излом при 40–50°.  $T_\pi$  не следует приписывать индивидуальным особенностям глифталевой смолы, поскольку он обнаружен нами на ряде совершенно отличающихся по составу поликонденсационных смол — эпоксидных, пентафталевых, карбамидных и фенолформальдегидных. Очевидно, переход  $T_\pi$  связан с существованием в растворах надмолекулярных образований олигомера типа флуктуационных агрегатов, пачек и т. п. Уменьшение величины  $E_\eta$  и  $E_\kappa$ , по-видимому, обусловлено частичным или полным разрушением такого рода образований. В большинстве случаев  $T_\pi$  на зависимостях  $\lg \eta$  и  $\lg \kappa$  от  $1/T$  появляется у достаточно концентрированных растворов (>10%), где молекулы олигомера агрегированы.

На рис. 1 представлены зависимости  $E_\eta$  и  $E_\kappa$  от концентрации олигомера  $c$ . Независимо от метода исследования характер изменения этих зависимостей одинаков (кривые 1 и 4; 3 и 6). По всей вероятности, с увеличением концентрации олигомера растет число образующихся в растворе контактов между молекулами, степень агрегации и размеры надмолекулярных образований. Кривые 1, 3, 4, 6 построены по значениям  $E_\eta$  и  $E_\kappa$ , полученным при температурах ниже  $T_\pi$ . В области  $T > T_\pi$  (45°) величины  $E_\eta$  и  $E_\kappa$  закономерно уменьшаются (кривые 2, 5). Охарактеризуем уменьшение каждой из величин абсолютным значением  $|\Delta E_t|$ . Как

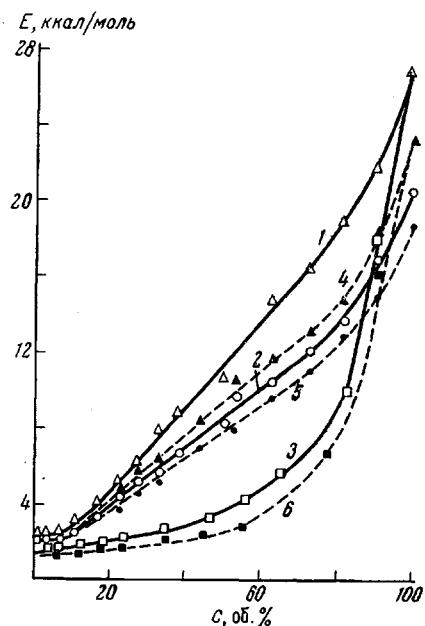


Рис. 1. Концентрационная зависимость  $E_\eta$  (1–3) и  $E_\kappa$  (4–6) растворов глифталевой смолы в *m*-ксилоле (1, 2, 4, 5) и ацетоне (3, 6) при  $T < T_\pi$  (1, 3, 4, 6) и при  $T > T_\pi$  (2, 5)

Таблица 1  
Характеристика использованных растворителей

Растворитель	$\epsilon_{25^\circ}$	$\eta_{20^\circ}$ , с пусзы	$E_\eta$ , ккал/моль
Бензол	2,27	0,649	2,4
Толуол	2,38	0,594	2,03
<i>m</i> -Ксиол	2,37	0,615	2,03
Изопропилбензол	2,38	0,791	3,4 *
Ацетон	20,7	0,325	1,67
<i>n</i> -Бутанол	17,7	2,95	4,4
Циклогексанон	18,3	2,37	3,4
Диацетоновый спирт	22,8 *	3,63 *	4,8 *

\* Экспериментальные данные.

видно из рис. 2, б, изменение энергии активации тем больше, чем выше концентрация олигомера в растворе. Наибольшее влияние температуры проявляется в случае смолы без растворителей, когда степень структурообразования является предельно высокой (по измерениям вязкости  $|\Delta E_p| = 6,5$  ккал/моль, электропроводности — 5,3 ккал/моль). Для растворов глифталевой смолы в различных растворителях значение  $|\Delta E_t|$

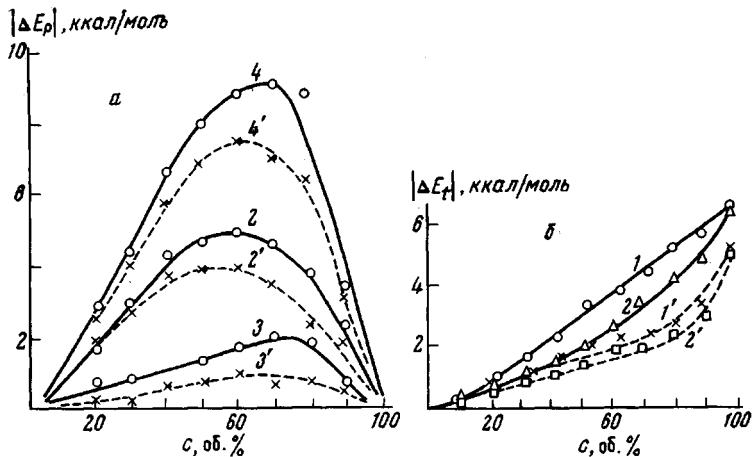


Рис. 2. Зависимость  $|\Delta E_p|$  и  $|\Delta E_t|$  растворов глифталевой смолы от ее концентрации в *m*-ксилоле ( $1, 1'$ ), циклогексанэне ( $2, 2'$ ), толуоле ( $3, 3'$ ) и ацетоне ( $4, 4'$ ) при переходе в область  $T > T_n$  (а) и при  $T < T_n$  (б). Цифры со штрихами соответствуют данным  $E_x$

понижается с улучшением качества (сольватирующей способности) растворителя. По-видимому, вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия уменьшается склонность к образованию агрегатов в растворе, в результате чего  $T_n$  на зависимостях  $\lg \eta$  и  $\lg \chi$  от  $1/T$  становится менее выраженным.

Таблица 2  
Изменение  $E_\eta$  и  $E_x$  (ккал/моль) растворов глифталевой смолы различных концентраций с в различных растворителях

c, об. %	Бензол		Толуол		<i>m</i> -Ксиол		Изопропилбензол	
	$E_\eta$	$E_x$	$E_\eta$	$E_x$	$E_\eta$	$E_x$	$E_\eta$	$E_x$
50	9,8	9,1	10,8	9,5	12,1	10,0	13,1	10,4
60	11,8	10,6	12,8	11,0	14,4	11,8	15,5	12,5
70	13,9	12,2	14,8	12,6	16,2	13,3	17,0	13,9

По данным нашей работы термодинамическое средство растворителя к глифталевой смоле увеличивается в следующем порядке: *m*-ксилол, *n*-бутиловый спирт, циклогексанон, ацетон. При сопоставлении кривых 1 и 3; 4 и 6 на рис. 1 видно, что величины  $E_\eta$  и  $E_x$  растворов в полярном растворителе (ацетоне) значительно ниже, чем для растворов соответствующих концентраций в малополярном растворителе (*m*-ксилоле). В нашем случае для наглядности изображения эффект того или иного растворителя в понижении энергии активации  $|\Delta E_p|$  целесообразно рассчитать относительные значения  $E_\eta$  и  $E_x$  для растворов в *m*-ксилоле (наиболее плотного) при условии постоянства концентрации олигомера и  $T < T_n$ :

$$|\Delta E_p| = (E^{(x)} - E^{(0)}) - (E^{(1)} - 2,03),$$

где  $E^{(x)}$ ,  $E^{(0)}$ ,  $E^{(1)} - E_\eta$  или  $E_x$  раствора в исследуемом растворителе, чи-

стого растворителя (табл. 1) и раствора в *m*-ксилоле, ккал/моль, соответственно. Ранее такой подход был применен в работе [6]. На рис. 2, *a* показано влияние природы растворителя на  $|\Delta E_p|$  во всей области концентраций смолы. Наиболее эффективное действие растворителей в процессе разрушения надмолекулярных структур проявляется при содержании олигомера 60—70 об. %. При этом величина  $|\Delta E_p|$  для растворов в ацетоне может достигать 8—9 ккал/моль. Различное влияние растворителей на структурообразование, по-видимому, объясняется их различной сольватирующей способностью, обусловливающей изменение межмолекулярного взаимодействия и степени агрегации олигомера в растворе.

Исследование влияния строения молекул растворителя на величины  $E_n$  и  $E_x$  концентрированных растворов олигомера (табл. 2) показало, что при увеличении числа заместителей у ароматических углеводородов наблюдается прямо пропорциональный рост эффективной  $E_n$  и  $E_x$  раствора. Это согласуется с предположением теории вязкости концентрированных растворов полимеров [8] о молекулярном движении растворителя в полимерных цепях. В данном случае прирост  $E_n$  и  $E_x$  объясняется не столько сольватирующим действием растворителя, сколько сопротивлением движению его относительно макромолекул. Как видно из рис. 3, существует линейная зависимость между  $E_n$  и логарифмом относительной вязкости растворов олигомера, которая по теории вязкости [8] описывается уравнением

$$\frac{\Delta E}{R} = - \frac{d \ln v}{d(1/T)} \ln \eta_{\text{отн}} + K'$$

Угловым коэффициентом  $-d \ln v / d(1/T)$  можно характеризовать степень взаимодействия между короткими цепочками олигомера в растворе. В нашем случае для растворов

в неполярных растворителях (бензole, толуоле, *m*-ксилоле и изопропилбензole) этот коэффициент практически одинаков и равен 1,41; 1,42; 1,46; 1,42 соответственно. Это подтверждает положение о том, что данные растворители не оказывают сильного сольватирующего действия по отношению к алкидным смолам и тем самым не вызывают разрушения надмолекулярных образований. Для растворов в полярных растворителях получаются более низкие значения  $-d \ln v / d(1/T)$ : в бутиловом спирте 1,28, диацетоновом спирте 1,07, циклогексаноне 1,02, ацетоне 0,65, что связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия. Тем не менее эти величины превышают значение 0,13—0,18, полученное для растворов полимеров с гибкими цепями в различных по природе растворителях [8]. На рис. 3 дана сравнительная характеристика линейной зависимости  $\lg \eta_{\text{отн}}$  от  $E_n$  растворов олигомера (прямые 3—6) и гибкоцепных полимеров (прямые 1, 2). Коэффициент наклона для растворов хлорированного поливинилхлорида ( $M = 50\,000$ ) в циклогексаноне равен 0,4. По-видимому, для случая полимеров с гибкими цепями возникают более организованные надмолекулярные структуры.

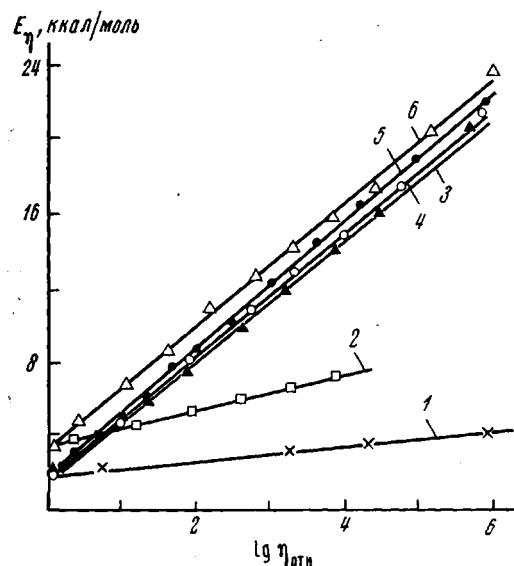


Рис. 3. Зависимость  $E_n$  от  $\lg \eta_{\text{отн}}$  для растворов полизобутилена в изооктане [8] (1), хлорированного поливинилхлорида в циклогексаноне (2), глифталевой смолы в бензоле (3), толуоле (4), *m*-ксилоле (5) и в изопропилбензole (6)

## Выводы

1. При сопоставлении эффективных энергий активации вязкого течения и электропроводности растворов глифталевой смолы в различных органических растворителях исследовано влияние природы растворителя и температуры на процесс структурообразования.

2. Показано, что изменение энергий активации вязкого течения и электропроводности при повышении температуры или при замене одного растворителя на другой обусловлено изменением межмолекулярного взаимодействия олигомера и разрушением надмолекулярных структур в растворе.

Ярославский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
21 XI 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 80.
2. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 87.
3. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964; С. Х. Факиров, В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
4. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Лузкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., А10, 2044, 1968.
5. А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник, В. Е. Древаль, Сб. Успехи реологии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 229.
6. J. Klein, R. Woernle, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 237, 209, 1970.
7. А. А. Трапезников, Г. Г. Петржик, Коллоидн. ж., 27, 453, 1965.
8. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А12, 1355, 1970.
9. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, изд-во «Химия», 1971, стр. 156.
10. В. П. Захарычев, В. С. Каверинский, П. И. Ермилов, Высокомолек. соед., Б12, 614, 1970.
11. Р. Ф. Бойер, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968, стр. 305.
12. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, 1962, стр. 950, 990.
13. Э. С. Севастянов, А. И. Горбанев, Ю. М. Кеселер, Ж. физ. химии, 36, 644, 1962.

## EFFECT OF THE SOLVENT NATURE AND TEMPERATURE ON STRUCTURE FORMATION IN CONCENTRATED OLIGOMER SOLUTIONS

V. P. Zakharychev, V. S. Kaverinskii

### Summary

The effect of the solvent nature and temperature on the thermal activation and structure formation in concentrated solutions of alkyd resins has been studied by rheological and electrical methods. An active polar solvent affects structure formation more strongly than temperature. The experimental results have been found to agree with the theory of viscosity of concentrated solutions of flexible-chain polymers.