

ванному прививкой 76 вес. % полиакриловой кислоты. Последнее не удивительно, так как температурный коэффициент скорости обусловлен не только энергией активации прививочной полимеризации, но и температурными параметрами сорбции.

В случае прививочной полимеризации акрилонитрила на капроновое волокно также наблюдается некоторое увеличение температурного коэффициента скорости реакции от  $-19,2 \pm 3,2$  для исходного волокна до  $-15,1 \pm 3,2$  кДж/моль при степени прививки 40 вес. %. Слабая зависимость  $E_{\text{эф}}$  от степени прививки, наблюдаемая в данном случае, хорошо согласуется с полученным гравиметрическим методом «постоянством» скорости процесса при прививке акрилонитрила на ПА-волокно [1].

Сравнение полученных в данных системах результатов с приведенными в литературе данными для температурных коэффициентов скорости прививочной полимеризации в случае малых относительных упругостей паров мономеров [1, 7] показывает достаточно хорошее их совпадение. Полученные данные указывают на необходимость учета зависимости  $E_{\text{эф}}$  от степени прививки при проведении процесса модифицирования волокон до значительной глубины.

Таким образом, метод с высокой точностью позволяет регистрировать скорости процессов и проводить их измерения непосредственно в процессе получения опытных партий на пилотных установках типа [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Власов А. В., Михайлов Н. В., Рафиков С. Р., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л. В кн.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Карпов В. Л. М.: Наука, 1966, с. 139.
2. Малахова Л. И., Власов А. В., Михайлов Н. В., Цетлин Б. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 751.
3. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В кн.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1973, с. 108.
4. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 67.
5. Оськин В. С., Пономарев А. Н., Власов А. В., Цетлин Б. Л. В кн.: Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1972, с. 496.
6. Натанзон Л. И., Гарасенко В. А. Хим. волокна, 1983, № 4, с. 38.
7. Малахова Л. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ВНИИВ, 1974.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
27.XII.1984

УДК 541.64 : 532.77

### ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*Маржевич М. А.*

Сетчатые полимеры на основе реакционноспособных олигомеров часто синтезируют в растворе. Основные требования, предъявляемые к растворителю, заключаются в создании гомогенного раствора, обеспечивающего полное смешение компонентов. Отверждение таких систем после удаления растворителя приводит к получению спитых сетчатых полимеров со статистическим распределением узлов на молекулярном уровне. Однако для ряда систем растворитель — олигомер (полимер) было установлено [1], что олигомеры образуют ассоциаты. Наличие ассоциатов и их размер зависят прежде всего от термодинамического качества растворителя. В плохих растворителях взаимодействие олигомер — олигомер предпочтитель-

нее, чем взаимодействие олигомер — растворитель, что способствует образованию ассоциатов олигомеров.

Распределение отвердителя в таком ассоциированном растворе происходит по-разному: растворение его по термодинамическим или кинетическим причинам лишь в неассоциированных областях с сохранением ассоциатов исходных олигомеров, полное смешение с разрушением ассоциатов и образованием соответственно либо статистического раствора, либо смешанных ассоциатов олигомеров и отвердителя. В первом случае распределение отвердителя по объему раствора окажется неравномерным, и в результате отверждения подобного рода структурированных систем могут образоваться неоднородные трехмерные полимеры, содержащие вообще неотвержденные области. Эти области являются слабыми местами в сетчатых полимерах и, по-видимому, именно они оказываются теми точками, в которых начинаются процессы механического или химического разрушения образца. Сетчатые полимеры, полученные при отверждении систем со статистическим или чередующимся распределением олигомеров и отвердителя, лишены этих недостатков.

Выбор соответствующего растворителя для систем, отверждающихся из раствора, — важный фактор, обеспечивающий получение требуемых свойств сетчатых полимеров.

Одним из классов реакционноспособных олигомеров, отверждающихся из раствора, являются эпоксидиановые олигомеры. Они способны к образованию ассоциатов по водородным связям и вследствие  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий бензольных ядер в цепи.

Наличие ассоциатов эпоксидных олигомеров было установлено на основании исследования спектров мутности разбавленных и концентрированных растворов, данных по адсорбции олигомеров и структуре поверхностных слоев, полученных в различных условиях [2]. Методом ЯМР также показано, что в низкомолекулярных эпоксидах существует температурная область, в которой наблюдаются два времени спин-спиновой релаксации. Одно из них относится к менее подвижной, а другое к более подвижной фазе [3]. Содержание малоподвижной фазы возрастает с уменьшением температуры, а также с увеличением ММ олигомеров.

Склонность олигомеров к ассоциации зависит от типа растворителя. В связи с этим были выполнены исследования вязкости растворов эпоксидных олигомеров при различных температурах и концентрациях в двух растворителях — хлороформе и этилцеллозольве, которые широко используют для создания трехмерных покрытий из раствора.

Объектами исследования служили эпоксидиановые олигомеры I ( $\bar{M}_n=2070$ ,  $\bar{M}_w=3750$ ) и II ( $\bar{M}_n=6800$ ,  $\bar{M}_w=16\ 300$ ), их синтезировали щелочной конденсацией дифенилолпропана и эпихлоргидрина в растворителе толуол — бутанол — вода [4]. Согласно данным работы [5], длина статистического сегмента в эпоксидиановых олигомерах составляет  $\sim 1000$  у. ед., поэтому олигомеры I представляют собой червеобразные молекулы, а олигомеры II в растворе можно рассматривать как клубки.

Измерения времени истечения растворов олигомеров проводили в вискозиметрах Уббелюде с временем истечения чистого хлороформа 80–100 с и чистого этилцеллозольва 200–500 с. Время истечения усредняли не менее чем по четырем измерениям. Коэффициент динамической вязкости рассчитывали по формуле  $\eta = K\rho t$ , где  $\rho$  — плотность и  $t$  — время истечения раствора,  $K=4 \cdot 10^{-6}$  Па·см<sup>3</sup>/г — постоянная вискозиметра. Значения коэффициента динамической вязкости растворов находились в пределах от  $0,4$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$  Па·с для чистых растворителей до  $0,1$  Па·с для концентрированных растворов.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости приведенной вязкости  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$  с растворов олигомеров I и II в хлороформе и этилцеллозольве при различных температурах. Как и следовало ожидать, она возрастает с увеличением концентрации, однако в хлороформе вязкость увеличивается больше, чем в этилцеллозольве. На основании этих данных

можно предположить, что плотность флуктуационной сетки зацеплений олигомеров в хлороформе выше, чем в этилцеллозольве.

Вязкость растворов олигомеров уменьшается с увеличением температуры вследствие возрастания подвижности макромолекул и изменения термодинамического качества растворителя. Обработка вискозиметрических данных растворов олигомеров в координатах уравнений Хаггинса и Кремера

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c, \quad \frac{\lg \eta / \eta_0}{c} = [\eta] - k'' [\eta]^2 c$$

при малых концентрациях дает возможность определить величины характеристической вязкости  $[\eta]$  и констант  $k'$  и  $k''$ . Характер изменения по-

Значения  $[\eta]$ ,  $k'$ ,  $k''$ ,  $k'+k''$ ,  $K_M$  эпоксидных олигомеров I и II в хлороформе и этилцеллозольве при различных температурах

Растворитель, олигомер	$T^\circ$	$[\eta]$	$k'$	$k''$	$k'+k''$	$K_M$
Хлороформ, I	30	0,095	1,95	-0,31	1,64	1,1
	40	0,095	1,7	-0,24	1,46	1,0
	50	0,095	1,4	-0,15	1,25	0,9
Этилцеллозольв, I	30	0,08	1,65	-0,65	1,0	0,95
	50	0,085	0,62	0,0	0,62	0,7
	60	0,085	0,57	0,08	0,065	0,55
	70	0,08	0,48	0,0	0,48	0,48
Хлороформ, II	30	0,235	1,23	0,08	1,31	0,49
	40	0,235	1,15	0,13	1,28	0,44
	50	0,24	0,8	0,08	0,88	0,41
Этилцеллозольв, II	30	0,23	0,58	0,10	0,68	0,47
	50	0,24	0,36	0,14	0,50	0,39
	60	0,24	0,32	0,16	0,48	0,36
	70	0,23	0,30	0,19	0,49	0,33

следних отражает поведение термодинамического качества растворителя. Значения  $[\eta]$ ,  $k'$ ,  $k''$ ,  $k'+k''$  для обоих олигомеров приведены в таблице.

Как видно из этих данных, значения  $[\eta]$  олигомеров I и II практически не зависят от природы растворителя и температуры. Значения  $k'$  для обоих олигомеров и растворителей уменьшаются с увеличением температуры, что свидетельствует об улучшении термодинамического качества растворителей [6]; при этом абсолютные значения  $k'$  в этилцеллозольве меньше, чем в хлороформе, т. е. этилцеллозольв является более хорошим растворителем для эпоксидных олигомеров, чем хлороформ.

Для описания поведения вязкости умеренно концентрированных растворов часто пользуются уравнением Мартина

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] \exp(K_M [\eta] c),$$

где  $K_M$  — константа Мартина, величина которой тем меньше, чем лучше качество растворителя [7]. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются этой формулой во всем интервале концентраций. Значения  $K_M$  приведены в таблице.

Характер изменения  $K_M$  в зависимости от природы растворителя и температуры аналогичен изменению  $k'$ . Таким образом, во всем исследо-

ванном интервале температур и концентраций этилцеллозольв как растворитель эпоксициановых олигомеров термодинамически лучше, чем хлороформ.

Температурная зависимость вязкости растворов выражается уравнением Френкеля — Эйринга [7, 8]

$$\eta = A \exp(\Delta F/RT),$$

где  $\Delta F$  — изменение свободной энергии активации вязкого течения,  $A$  — предэкспонента, значение которой можно определить по температурной зависимости вязкости чистого растворителя.

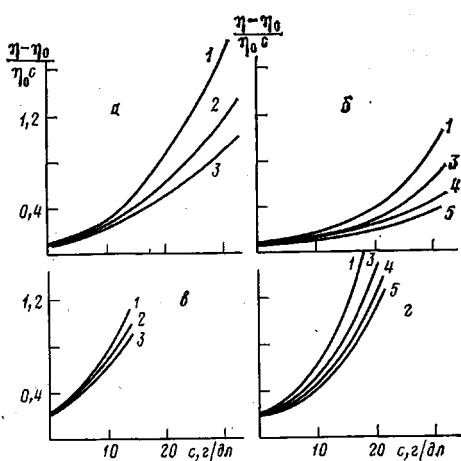


Рис. 1

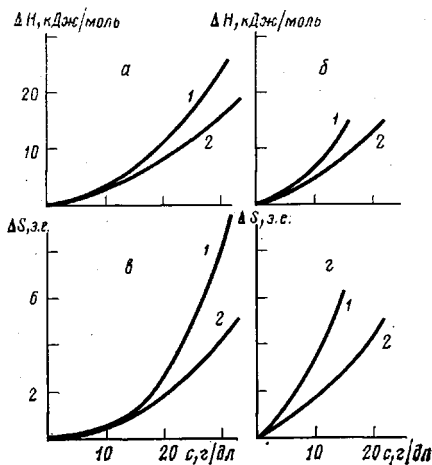


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов эпоксициановых олигомеров I (а, б) и II (в, г) от концентрации в хлороформе (а, в) и этилцеллозольве (б, г) при 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 70° (5)

Рис. 2. Зависимость изменения энтальпии (а, б) и энтропии (в, г) активации вязкого течения растворов олигомеров I (а, в) и II (б, г) от концентрации в хлороформе (1) и этилцеллозольве (2)

Вязкость чистого хлороформа известна [9]:  $\eta[\text{Па}\cdot\text{с}] = 10^{-4,47} \cdot \exp\left(\frac{6900}{RT}\right)$ . Вязкость чистого этилцеллозольва была определена специально  $\eta[\text{Па}\cdot\text{с}] = 10^{-5,25} \exp\left(\frac{14200}{RT}\right)$ ; энергия активации вязкого течения этилцеллозольва близка к энергии активации вязкого течения гидроксилсодержащих соединений и определяется прочностью водородной связи.

По температурной зависимости вязкости растворов олигомеров I и II были рассчитаны параметры активации. Их зависимость от концентрации олигомеров в растворе хлороформа и этилцеллозольва приведена на рис. 2. Как видно, изменения энтальпии  $\Delta H = \Delta H' - \Delta H''$  ( $\Delta H'$  — энтальпия раствора,  $\Delta H''$  — энтальпия растворителя) и энтропии активации обоих олигомеров монотонно возрастают с увеличением их концентрации. Нам не удалось обнаружить экстремального характера изменения энтальпии от концентрации, как это предсказывает теория для вязкости растворов полимеров в плохих растворителях [10], что связано, по-видимому, с тем, что оба растворителя являются «хорошими». Наиболее существенно то, что зависимости  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от концентрации олигомеров проявляются более резко в хлороформе (кривые 1), чем в этилцеллозольве (кривые 2).

Эти данные также подтверждают большую склонность эпоксидиановых олигомеров к образованию флуктуационной сетки зацеплений в хлороформе по сравнению с этилцеллозольвом.

Таким образом, сольватация эпоксидиановых олигомерных молекул этилцеллозольвом из-за образования водородных связей олигомер — растворитель препятствует взаимодействию олигомер — олигомер и тем самым образованию флуктуационной сетки, и в пределе ассоциатов олигомеров в большей степени, чем сольватация хлороформом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
3. Прокопьев В. П., Чистяков В. А., Блязман Е. М., Фаррахов А. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 714.
4. Маркевич М. А., Сахоненко Л. С., Ошмян В. Г., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 3, с. 654.
5. Маркевич М. А., Кузаев А. И., Сахоненко Л. С., Владимиров Л. В., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 615.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
8. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций/Пер. с англ. под ред. Баландина А. А., Соколова Н. Д. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 582 с.
9. Справочник химика. М.—Л.: Химия, 1966, т. 1, с. 990.
10. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2681.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29.XII.1984

УДК 541.64:536.4

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ КОНСОЛЬНЫМ МЕТОДОМ

*Маркевич М. А., Саламатина О. В.*

Прочность тонких полимерных покрытий в значительной мере определяется внутренними температурными напряжениями, значения которых максимальны на границе полимер — подложка [1]. Одним из широко используемых методов определения внутренних напряжений является консольный метод [2], позволяющий определять температуру стеклования полимера.

Консольный метод использовали для определения  $T_g$  покрытий, представляющих собой композиции на основе эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров (весовое соотношение 80:20), отвержденных  $H_3PO_4$  (0,6 вес. %). Покрытия наносили из раствора олигомеров в этилцеллозольве на стальную или алюминиевую подложку; отверждение олигомеров проводили при  $200^\circ$  в течение 30 мин. Толщину покрытий варьировали в интервале от 10–15 до 250 мкм.

Зависимость прогиба  $h$  пластин от температуры при различных толщинах покрытия приведена на рис. 1. Как видно, температурная зависимость прогиба состоит из двух участков: горизонтального при высоких температурах, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, и наклонного — при более низких температурах. Увеличение прогиба происходит ниже  $T_g$  вследствие резкого увеличения модуля упругости покры-