

УДК 541.64:539.2:532.73

(C) 1991 г. А. Н. Красовский, Д. Н. Поляков, В. Г. Баранов,
С. С. Мнацаканов

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ
И СТРУКТУРА ЭПОКСИДИАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ
В РАСТВОРАХ**

Представлены данные по изучению гидродинамического поведения некоторых диановых эпоксиолигомеров и образцов ПЭО в разбавленных и умеренно концентрированных растворах в CHCl_3 , а также структурных перестроек надмолекулярных образований в растворах методом рэлеевского рассеяния света. Показано, что экспериментальные зависимости в координатах $\ln \eta_{\text{отн}} - [\eta]_0 c (\sum [\eta]_0 c_i)$, где $[\eta]_0$ – характеристическая вязкость, c – концентрация олигомера, позволяют выделить две концентрационные области растворов эпоксиолигомеров, а также смешанных растворов эпоксиолигомеров и ПЭО, которые различаются значениями параметра $[\eta]_0 c$. Установлено, что зависимости интенсивности рэлеевского рассеяния света R_{vv} (90°) от параметра $[\eta]_0 c (\sum [\eta]_0 c_i)$, имеют для растворов эпоксиолигомеров и смешанных растворов эпоксиолигомеров и ПЭО универсальный вид. Физическая природа области регулярности, отвечающая минимуму на кривых зависимостей $R_{vv}([\eta]_0 c)$ для растворов эпоксиолигомеров, соответствует приблизительно пятикратному заполнению эффективного объема молекулами олигомеров. В растворах, содержащих смесь молекул эпоксиолигомеров и ПЭО, олигомерные компоненты образуют независимые непрерывные переколяцидные кластеры, которые реализуются в растворе при достижении каждым компонентом строго определенных значений параметра $[\eta]_0 c$, причем относительная вязкость смешанных растворов может быть рассчитана на основе предположения об аддитивности гидродинамических объемов компонентов композиции.

Для разработки основных принципов построения олигомерных композиций важное значение имеют количественная трактовка концентрационных эффектов, а также влияние ММ олигомерных молекул и природы растворителей на гидродинамическое поведение растворов олигомеров, в частности все это справедливо и для эпоксидиановых олигомеров, имеющих широкое практическое применение. В разбавленных растворах молекулы эпоксидиановых олигомеров (ЭО) палочкоподобны и при умеренных концентрациях ($c > 10\%$, $M > 10^3$) в достаточно полярных растворителях, таких как этилцеллозольв и ДМФА, согласно [1–3], самоассоциированы, что приводит к появлению изломов на концентрационных зависимостях логарифма относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$. При изучении позитронного рассеяния в растворах ЭО указанных концентраций наблюдаются структурные перестройки надмолекулярных образований [4].

В настоящей работе представлены результаты изучения концентрационных зависимостей относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ ЭО и гибкоцепного полимера ПЭО в CHCl_3 (ХФ) в широком интервале значений ММ образцов (таблица), а также надмолекулярной структуры олигомеров в растворе методом рэлеевского рассеяния света [5, 6].

Графики концентрационных зависимостей логарифма относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ растворов ЭО и ПЭО приведены на рис. 1, из которых следует, что их ход типичен для линейных макромолекул [7], причем начальный угол наклона (штриховая линия) соответствует значению $[\eta]_0$ – характеристической вязкости, определяемой обычным образом [8].

При рассмотрении концентрационного поведения относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ олигомерных молекул в растворе можно ввести в качестве

Молекулярно-массовые, средневязкостные и структурные параметры эпоксидиановых олигомеров и ПЭО в растворе (CHCl₃, 25°)

Образец, №	Соединение	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$[\eta]_0$, дл/г	$[\eta]_0 c^*$	$R_{VV}^* \cdot 10^{-4}$, см ⁻¹	$(\sum [\eta]_0 c_i)$	$R_{VV}^{**} \cdot 10^{-4}$, см ⁻¹
1	ЭД-20	570	1,9	0,05	1,5–2,0	20–30	4,5–5,0	50–70
2	DER-663U	2000	1,9	0,09	1,5–2,0	200–300	5,5	700–900
3	DER-664U	2200	1,9	0,10	1,5–2,0	200–400	6,0	1000–1200
4	DER-668U	2800	1,9	0,15	1,5–2,0	200–300	5,5	1200–1400
5	ПЭО	1000	1,1	0,048	1,0	100	—	20
6	ПЭО	6000	1,1	0,19	1,0	180	2,5	50–70
7	ПЭО	$2,5 \cdot 10^4$	1,1	0,59	1,0	600	3,0	140–200
8	DER-663U : ПЭО(1000) = 1 : 1,9				1,5–2,0	—	7,5	—
9	DER-663U : ПЭО(6000) = 2 : 1				1,5–2,0	300	8,0	1000
10	DER-663U : ПЭО($2,5 \cdot 10^4$) = 20 : 3				1,5–2,0	300–400	8,0	1200–1500
11	DER-668U : ПЭО(6000) = 6 : 5				1,5–2,0	500	7,0	1600–1700
12	DER-668U : ПЭО($2,5 \cdot 10^4$) = 4 : 1				1,5–2,0	1000	8,0	1600

* Значения параметров, отвечающие переходу от трехмерного к плоскому течению.

** Значения параметров, отвечающие области регулярности.

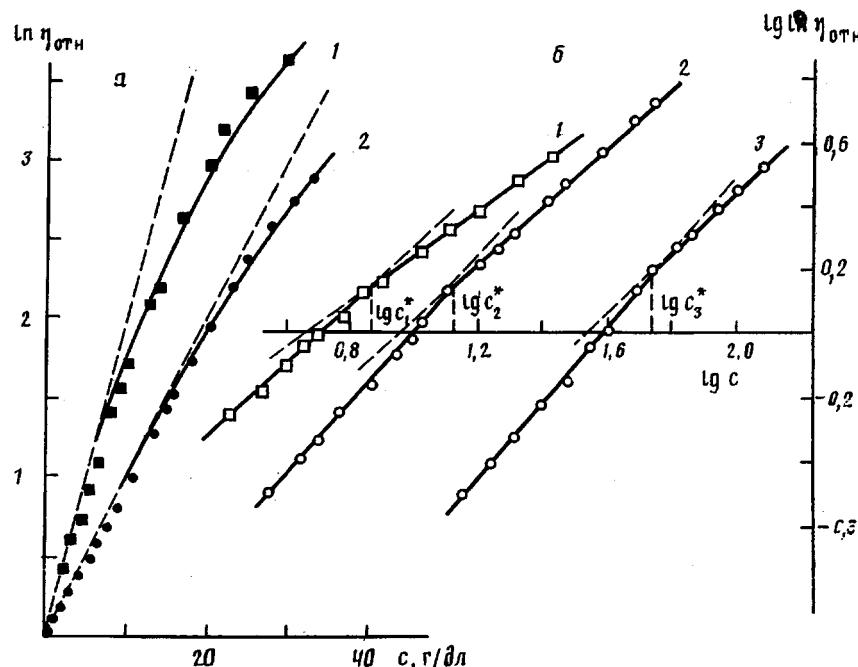


Рис. 1. Концентрационные зависимости относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ растворов ПЭО с $M=6 \cdot 10^3$ (1) и эпоксидиановых смол DER-663 U (2), ЭД-20 (3) в CHCl_3 , в обычных (а) и двойных логарифмических координатах (б); 25°

параметра произведение $[\eta]_0 c$ [7], имеющее физический смысл объемной доли φ частиц, «заметающих» гидродинамический объем V при наложении гидродинамического поля с попеченным градиентом скорости g . Напомним, что в соответствии с работой [7] при введении в раствор объемной доли φ частиц вязкость η возрастает по закону

$$\eta = \eta_0 e^\varphi, \quad (1)$$

откуда следует, что

$$\ln \eta_{\text{отн}} = \ln \eta / \eta_0 = \varphi \quad (2)$$

Количественный анализ концентрационных зависимостей относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ олигомерных молекул в растворе может быть выполнен с помощью соотношения

$$\ln \eta_{\text{отн}} = ([\eta]_0 c)^\alpha, \quad (3)$$

где $\alpha=1$ в области разбавленных растворов и $\alpha \approx 2/3$ при переходе от разбавленных к умеренно концентрированным растворам через критическую концентрацию c^* для термодинамически хороших растворителей [7]. Точка излома на концентрационных зависимостях в двойных логарифмических координатах (рис. 1, б) соответствует критической концентрации c^* и обусловлена динамическим фазовым переходом второго рода [7], причем переход от трехмерного к планарному течению олигомерных молекул связан с потерей изолированной молекулой одной евклидовой (фрикционной) мерности [9] и происходит при $c > c^*$, когда концентрация олигомерных молекул такова, что объемная доля φ превышает единицу ($\varphi = \ln \eta_{\text{отн}} > 1$). Отметим, что гидродинамический объем V , «заметаемый» олигомерными молекулами, равен nV , а $c = nM$, где n – число молей в единице объема, V – мольный гидродинамический объем. Тогда можно показать, что

$$\ln \eta_{\text{отн}} = ([\eta]_0 nM)^\alpha \quad (4)$$

Из соотношения (4) следует, что критическая концентрация олигомерных молекул c^* обратно пропорциональна ММ частиц M и это находит подтверждение в эксперименте (рис. 1).

Для образцов ПЭО угол наклона зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от $[\eta]_0 c$, как это следует из рис. 1 (кривая 1), достаточно точно соответствует теоретиче-

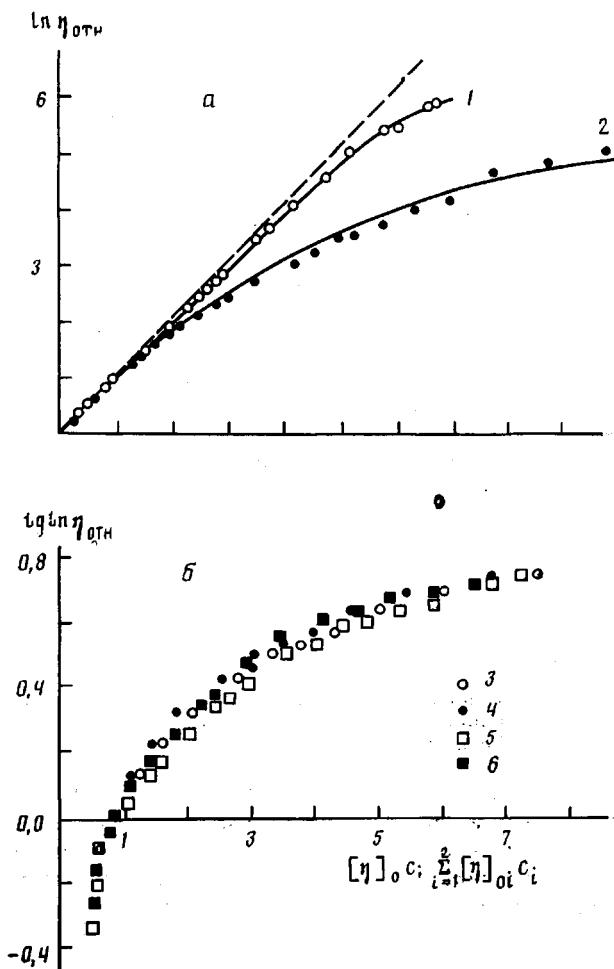


Рис. 2. Зависимости логарифма относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ (а) и $\lg \ln \eta_{\text{отн}}$ (б) растворов эпоксидиановых олигомеров (1), образцов ПЭО (2) от параметра $[\eta]_0 c$, а также смесей олигомеров DER-668 U и ПЭО с $M=2,5 \cdot 10^4$ (3), 10^3 (5) в массовом соотношении 4:1 (3, 4) и 1:3 (5, 6) в растворе CHCl_3 от параметра $\sum [\eta]_{0i} c_i$; 3, 5 – эксперимент, 4, 6 – расчет по уравнению (5) при $\alpha=0,95; 25^\circ$

ским значениям: $\alpha=1 (c \leq c^*, [\eta]_0 c \leq 1)$ и $\alpha=0,7 (c > c^*, [\eta]_0 c > 1)$. Для изученных образцов ЭО показатель степени в уравнении (3) при переходе от разбавленных ($\alpha=1$) к умеренно концентрированным растворам приобретает значение $\alpha \approx 0,9$, причем переход от трехмерного к планарному течению реализуется при значении параметра $[\eta]_0 c > 2$, что, вероятно, можно связать с дискретным, мультимодальным молекулярно-массовым распределением ЭО [10], а также с возможностью специфического взаимодействия между олигомерными молекулами, приводящего к избирательным контактам (зацеплениям) типа полимер – полимер. Альтернативная причина отклонения от теоретической зависимости (3), вероятно, заключается в том, что значения фрактальной мерности \bar{d} такой линейной макромолекулы в термодинамически хороших растворителях при достижении достаточно большой ММ в покое и при наложении гидродинамического поля совпадают, $\bar{d}=1$ (развернутая цепь), в то время как для изолированной макромолекулы ПЭО фрактальная мерность \bar{d} в гидродинамическом поле равна $5/3$ (клубок). [9].

Экспериментальная зависимость $\ln \eta_{\text{отн}}$ от параметра $[\eta]_0 c$ позволяет выделить две концентрационные области растворов ЭО, которые различаются значениями параметра $[\eta]_0 c$: в первой области с учетом проявления избирательных контактов между олигомерными молекулами и осо-

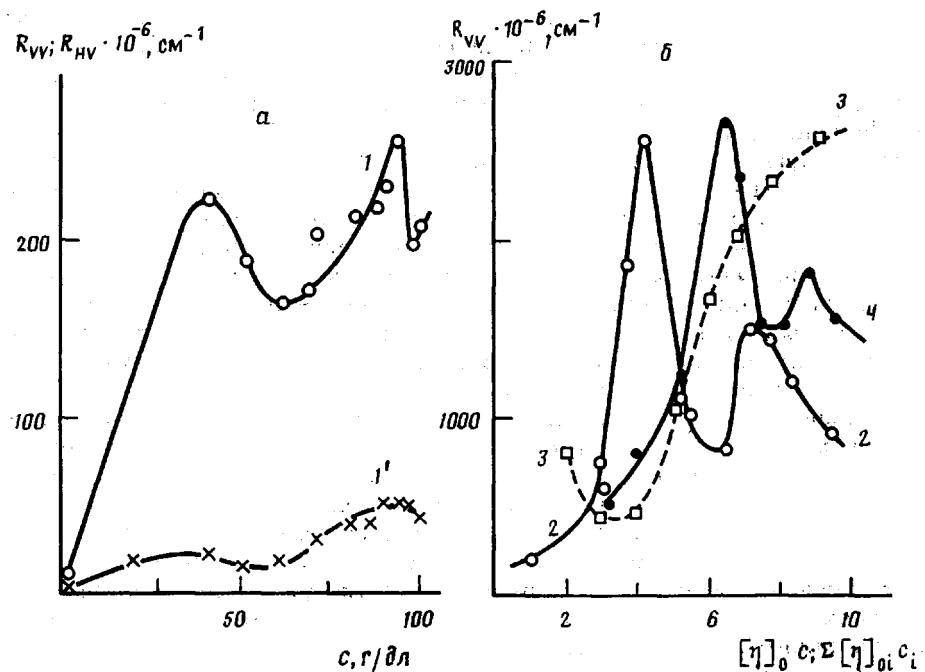


Рис. 3. Зависимости интенсивностей рэлеевского рассеяния света R_{VV} и R_{HV} (90°) от концентрации c раствора (1, 1') и от параметров $[\eta]_0c$ (2, 3), $\Sigma [\eta]_0c^2$ (4) для эпоксидных смол ЭД-20 (а); DER-664 U (2), ПЭО с $M=2,5 \cdot 10^4$ (3) и смеси олигомеров DER-664 U и ПЭО в массовом соотношении 4 : 1 (4) в растворе CHCl_3 (б); 25°

бенностей молекулярно-массового распределения выполняется условие $[\eta]_0c < 2$, во второй области умеренно концентрированных растворов ЭО параметр ограничен значениями $2 < [\eta]_0c < 7-9$. Значение параметра $[\eta]_0c$, равное 10–11 (если оно достигается в конкретных случаях, так как часто верхний предел данной области ограничен агрегатным состоянием олигомера), соответствует временам релаксации вязкого течения, которые характерны для конденсированного состояния олигомеров. При значениях $[\eta]_0c > 10$ вязкое течение может прекратиться из-за резкого возрастания времени релаксации t , пропорционального $M[\eta]_0e^{[\eta]_0c}$ [11]. Поэтому добиться перехода в гелеобразное состояние можно двумя способами — либо путем увеличения ММ олигомера M , либо увеличением параметра $[\eta]_0c$.

Такой подход позволяет весьма просто объяснить снижение относительной вязкости растворов ЭО по мере увеличения полярности растворителей, обнаруженное в работе [1]. Полагая, что механизм самоассоциации молекул ЭО в более полярных по сравнению с ХФ растворителях обусловлен межмолекулярными водородными связями, приводящими к связыванию олигомерных молекул по типу «застежка-молния» в димерные, тримерные и т. д. ассоциаты, то в первом приближении уменьшение $\ln \eta_{\text{отн}}$ ($c=\text{const}$) в таких растворителях, как этилцеллозольв, ДМФА, пропорционально изменению объемной доли ϕ , поскольку последняя зависит от числа частиц n в единице объема (уравнение (4)). Следовательно, степень ассоциации олигомерных молекул в данном растворителе в соответствии с уравнением (4) может быть определена из значений критической концентрации c^* , физический смысл которой не меняется при вариации полярности растворителей. Тогда для растворителей возрастающей полярности критическая концентрация c^* образует следующий ряд: $c^*(\text{ХФ}) < c^*(\text{циклогексанон}) < c^*(\text{этилцеллозольв}) < c^*(\text{ДМФА})$. Наличие для изученных образцов ЭО единой зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от $[\eta]_0c$ в ХФ (рис. 2) подтверждает справедливость выражения (4).

Концентрационное поведение интенсивностей R_{VV} и R_{HV} рэлеевского рассеяния и статистических параметров рассеяния, рассчитанных в рам-

ках модели Дебая – Бики – Штейна [6], свидетельствует о существенных отличиях в структурной организации молекул ЭО в растворе в разбавленной и умеренно концентрированной областях, причем анализ данных рэлеевского рассеяния заметно упрощается при использовании вместо концентрации ЭО параметра $[\eta]_{oc}$ (рис. 3). Так, например, при концентрации ЭО ЭД-20 в ХФ, равной 70 г/дл и соответствующей значению параметра $[\eta]_{oc}=4,5$, система оптически прозрачна, однородна и в минимальной степени рассеивает свет. С уменьшением концентрации олигомерных молекул в растворе до значения параметра $[\eta]_{oc}=2-3$ наблюдается значительный рост интенсивности светорассеяния и существенное увеличение радиуса корреляции флуктуации поляризуемости a_{vv} . Аналогичный эффект найден и для других образцов ЭО (таблица), для которых минимальному значению интенсивности светорассеяния R_{vv} также соответствует значение параметра $[\eta]_{oc}$, равное 4,5–5,5, причем с уменьшением концентрации ЭО в растворе наблюдается образование дискретных структур, связанное, вероятно, с разбиением физической сетки на отдельные области, которые характеризуются повышенными размерами изотропных надмолекулярных образований.

Таким образом, приблизительно пятикратному заполнению гидродинамического объема молекулами эпоксидиановых олигомеров соответствует наиболее регулярная, однородная структура надмолекулярных образований, которая обусловлена, вероятно, наличием непрерывного переколяционного кластера [12].

При анализе концентрационных зависимостей относительной вязкости смешанных растворов, содержащих наряду с ЭО молекулы ПЭО, необходимо учитывать вклад в общий гидродинамический объем парциальных гидродинамических объемов каждого компонента, тогда соотношение (3) преобразуется к виду

$$\ln \eta_{\text{отн}} = \left(\sum_{i=1}^2 [\eta]_{oi} c_i^\alpha \right) \quad (5)$$

Как следует из данных рис. 2, уравнение (5) справедливо вплоть до значения параметра $\sum [\eta]_{oi} c_i$, равного 8, причем не зависит от состава смесей олигомеров в растворе, который варьировали в диапазоне массовых соотношений ЭО и ПЭО от 1:2 до 7:1. Отметим, что показатель степени α в уравнении (5) оказался равным 0,95.

Принцип аддитивности подтверждается также данными светорассеяния в смешанных растворах ЭО и ПЭО в ХФ (рис. 3, кривые 2–4). Положение области регулярности в координатах $R_{vv} - \sum [\eta]_{oi} c_i$, отвечающее минимуму на кривой светорассеяния, полученное как экспериментально, так и с помощью уравнения (5), совпадает с точностью до экспериментальной ошибки и составляет величину $\sum [\eta]_{oi} c_i$, равную 8 ± 1 .

Таким образом, в смешанных растворах ЭО и ПЭО в ХФ олигомерные компоненты характеризуются независимыми, непрерывными переколяционными кластерами, которые реализуются при достижении в растворе каждым компонентом определенных значений параметра $[\eta]_{oc}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курмакова И. Н., Амфитеатрова Т. А., Кабанов Н. М., Тарасов А. И., Морозова Н. И., Огарев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 906.
2. Курмакова И. Н., Трифонова Ю. Ф., Иванов А. И., Амфитеатрова Т. А., Кабанов Н. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 5.
3. Фомичева Т. Н., Синицына О. В., Шоде Л. Г., Цейтлин Г. М., Кузьмин А. И. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1989. № 6. С. 37.
4. Бартенев Г. М., Бердышев И. И., Курмакова И. Н., Скворцов А. Г., Кабанов Н. М., Огарев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 519.
5. Стейн Р. // Полимерные смеси. Т. 1 / Под ред. Поля Д., Ньюмана С. Н. М., 1981. С. 437.
6. Каллистов О. В., Кривобоков В. Г., Калинина Н. А., Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.

7. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Агранова С. А., Бресткин Ю. В., Пинкевич В. Н., Шабельс Б. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 745.
8. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. В. Введение в физико-химию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
9. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Бресткин Ю. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 393.
10. Шоде Л. Г., Сорокин В. И., Сорокин М. Ф., Елин О. В., Гроздов А. Г., Маслов В. А., Черных Е. П., Владимиров С. В. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1988. № 4. С. 41.
11. Баранов В. Г., Амрибахшов Д. Х., Агранова С. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 384.
12. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 348 с.

Ленинградский институт
киноинженеров

Поступила в редакцию
04.07.90

Ленинградское Научно-производственное
объединение «Пигмент»

A. N. Krasovskii, D. N. Polyakov, V. G. Baranov,
S. S. Mnatsakanov

**CONCENTRATIONAL DEPENDENCES OF VISCOSITY
AND STRUCTURE OF EPOXYDIANE OLIGOMERS
IN SOLUTIONS**

S u m m a r y

The data on the study of the hydrodynamic behavior of some diane-epoxy oligomers and PEO samples in dilute and moderately concentrated solutions in CHCl_3 and of structural rearrangements of supermolecular formations in solutions by Rayleigh light scattering method are presented. The experimental dependences of $\ln \eta_{\text{rel}}$ on $[\eta]_o c (\Sigma [\eta]_o c_i)$, (where $[\eta]_o$ is the intrinsic viscosity, c is the concentration of an oligomer) permit to determine two concentrational regions of epoxy oligomers solutions and mixed solutions of epoxy oligomers and PEO having different values of the $[\eta]_o c$ parameter. The dependences of the intensity of the Rayleigh light scattering $R_{vv} (90^\circ)$ on the $[\eta]_o c (\Sigma [\eta]_o c_i)$ parameter are of the same type for epoxy oligomers solutions and solutions of their mixtures with PEO. The regularity region corresponding to the minimum on $R_{vv} ([\eta]_o c)$ dependences for epoxy oligomers solutions corresponds approximately to five-fold filling of the effective volume with oligomers molecules. In mixed solutions the oligomer components form the independent continuous percolational clusters formed after attaining by each component of definite $[\eta]_o c$ values. The relative viscosity of mixed solutions can be calculated with an assumption about the additivity of hydrodynamic volumes of composition components.