

УДК 541.64:535.32

## РЕФРАКТОМЕТРИЯ ДИАНОВЫХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

© 2008 г. Е. С. Жаворонок\*, Е. Ф. Сотникова\*\*, А. Е. Чалых\*, П. Г. Бабаевский\*\*

\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*“МАТИ” – Российский государственный технологический университет  
им. К.Э. Циолковского  
121552 Москва, ул. Оршанская, 3

Поступила в редакцию 07.08.2007 г.  
Принята в печать 17.01.2008 г.

Исследованы рефрактометрические свойства диановых и алифатических эпоксидных олигомеров, а также их смесей в широком диапазоне концентраций и температур. Показано, что температурные зависимости показателя преломления олигомеров и их смесей линейны. Изменение объема при смешении олигомеров отсутствует. Величины мольной рефракции индивидуальных олигомеров и их смесей определены на основании экспериментальных значений показателей преломления и плотности, а также расчетов атомных и групповых вкладов, с использованием концентрации концевых фрагментов и соотношения компонентов. Для учета влияния концевых фрагментов олигомеров на показатель преломления, плотность и мольную рефракцию использовали “приведенную” молекулярную массу. Предложены способы оценки молекулярной массы линейных эпоксидных олигомеров по их показателю преломления.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что рефрактометрические исследования при кажущейся простоте дают существенную информацию о структуре, свойствах и составе веществ [1]. Если для высокомолекулярных полимеров, свойства которых сравнительно мало изменяются с ММ, аналитические зависимости, связывающие строение мономерного звена и рефрактометрические свойства полимера, давно и хорошо изучены [2], то для олигомеров этот вопрос остается открытым, поскольку большую роль играют природа и концентрация концевых групп [3].

Эпоксидные олигомеры (ЭО) представляют собой один из широко распространенных в технике и технологии классов олигомеров [4]. Одно из направлений их модификации связано с использованием активных разбавителей, в част-

E-mail: zhavoronok\_elena@mail.ru (Жаворонок Елена Сергеевна).

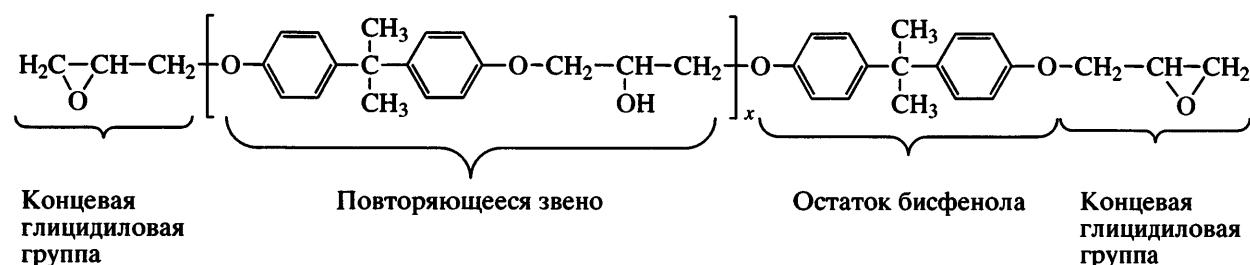
ности алифатических ЭО, информация о рефрактометрических свойствах которых практически отсутствует.

Настоящая работа, выполненная в продолжение исследований [5, 6], посвящена сравнительному изучению рефрактометрических свойств диановых и алифатических ЭО, а также их смесей в широком диапазоне концентраций и температур.

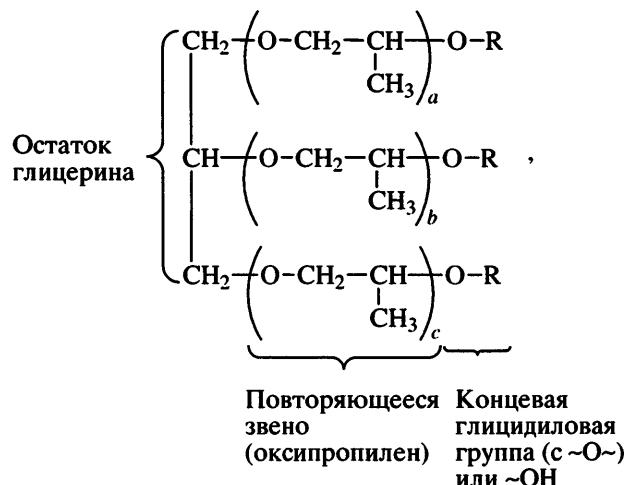
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили диановые эпоксидные олигомеры ЕРИКОТЕ 828 (Resolution Performance Products), ЭД-16 (ГОСТ 10587–84) и Э-40 (ТУ 2225-154-05011907-97) и глицидиловые эфиры полиоксипропилентриолов марки Лапроксид (средней степенью полимеризации Лапроксида считается  $x = a + b + x$ ) (“Макромер”). Химическая структура ЭО приведена ниже.

Диановые ЭО:



Лапроксиды:



где R =  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-$  или  $\sim\text{H}$ .

Характеристики ЭО представлены в табл. 1. Смеси ЭО готовили тщательным смещением компонентов с проверкой гомогенности методом оптической интерферометрии [7].

Показатели преломления олигомеров в интервале 20–110°C определяли на рефрактометре ИРФ 454 БМ по стандартной методике [5]. Измерения проводили в режимах ступенчатого повышения и понижения температуры с шагом 10°C при времени термостатирования ~10 мин. Плотность ЭО и их смесей определяли пикнометрическим методом [8].

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

ЭО	Содержание эпоксигрупп, мас. %	$M_n$	$f_{\text{э}}$	$f_{\text{ОН}}$	$\rho(20^{\circ}\text{C})$ , г/см <sup>3</sup>
ЕРИКОТЕ 828	22.9	376	1.99	0.14	1.169
ЭД-16	16.6	497	1.92	0.80	1.196
Э-40	14.0	584	1.90	1.17	1.242 <sup>(25°C)</sup>
Лапроксид 503М	20.0	481	2.24	0.76	1.132
Лапроксид 603	17.7	645	2.65	0.35	1.102
Лапроксид 703	14.3	732	2.43	0.57	1.084

Примечание.  $f$  – функциональность по эпоксидным и гидроксильным группам.

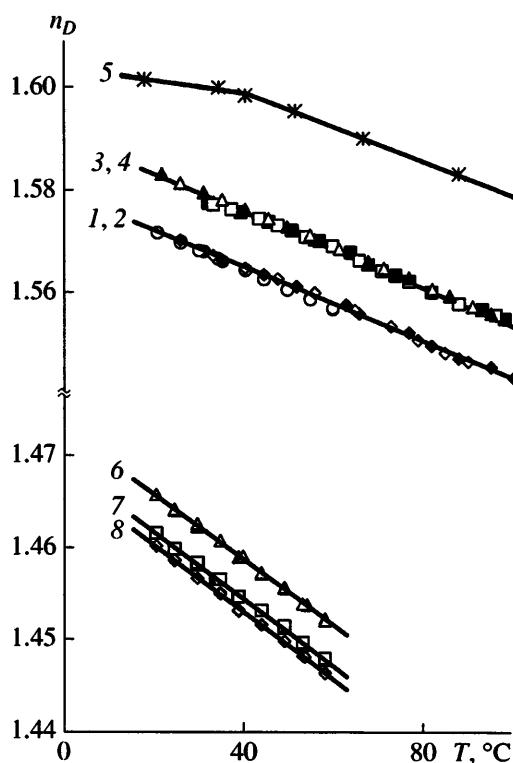


Рис. 1. Температурная зависимость показателя преломления эпоксидных олигомеров. Темные точки соответствуют ступенчатому повышению температуры, светлые – понижению. 1–5 – диановые ЭО: ЕРИКОТЕ 828 (1), ЭД-20 [9] (2), ЭД-16 (3), Э-40 (4), Э-44 [5] (5); 6–8 – Лапроксиды 503М (6), 603 (7) и 703 (8).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Диановые ЭО

Температурные зависимости показателя преломления индивидуальных диановых ЭО показаны на рис. 1. Для сравнения там же приведены данные, заимствованные из работ [5, 6, 9]. Видно, что диановые ЭО с  $M < 600$ , находящиеся в исследуемом диапазоне температур в вязкотекучем состоянии, характеризуются линейными зависимостями  $n_D(T)$ . Экспериментальные значения показателей преломления, полученные в режимах нагревание  $\rightarrow$  охлаждение, в пределах погрешности измерений ( $\pm 0.0005$ ) совпадают между собой. Этот факт, с одной стороны, и близость полученных значений  $n_D$  к опубликованным в литературе [6], с другой, означают, что в каждой точке температурных зависимостей  $n_D(T)$  в расплавах диановых ЭО в выбранных режимах ступенчатого нагревания и охлаждения устанавлива-

ется равновесная надмолекулярная организация олигомеров.

Температурные коэффициенты показателя преломления  $\alpha_n$ , рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимостей  $n_D(T)$ , приведены в табл. 2. Для сравнения там же представлены температурные коэффициенты показателя преломления диановых ЭО в стеклообразном состоянии. Понятно, с повышением ММ дианового ЭО происходит понижение  $\alpha_n$  в вязкотекучем состоянии, тогда как  $\alpha_n$  в стеклообразном состоянии практически не меняется.

На рис. 2 приведены обобщенные данные о зависимости  $n_D$  от  $M_n$  ЭО в вязкотекучем состоянии. Из рисунка следует, что с увеличением ММ показатель преломления возрастает и асимптотически приближается к постоянной величине. Анализ эти зависимости можно описать уравнением

$$n_D = n_\infty - k/M_n, \quad (1)$$

где  $n_\infty$  – показатель преломления при  $M_n \rightarrow \infty$  при данной температуре,  $k$  – постоянная. Для диановых ЭО показатель преломления  $n_\infty$  линейно изменяется с температурой (рис. 3), а  $k = 18.2$  и практически не зависит от температуры.

Полученные зависимости дают возможность оценить по показателю преломления диановых ЭО их  $M_n$  в интервале 340–1500. Если точность измерения  $n_D$  будет повышена до  $\pm 0.0001$ , то этот диапазон может быть расширен до 3000.

Следует отметить, что приведенные зависимости справедливы только для вязкотекучего состояния диановых ЭО. Учитывая, что температура стеклования диановых ЭО с  $M < 2000$  не превышает 95°C [4], для аналитических целей мы считаем удобным измерение  $n_D$  дианового ЭО при 100°C и оценку его  $M_n$  по уравнению

$$n_D = 1.5895 - 18.2/M_n \quad (2)$$

### Алифатические эпоксидные олигомеры

Температурные зависимости показателя преломления Лапроксидов также представлены на рис. 1. Как и для диановых ЭО, показатели преломления Лапроксидов количественно воспроизводятся при всех температурах исследованного диапазона и при всех режимах нагревание  $\rightarrow$  охлаждение

ние. Видно, что представленные зависимости, как в и случае диановых ЭО, линейны. Температурный коэффициент показателя преломления Лапроксидов постоянен и по абсолютной величине близок к  $\alpha_n$  диановых ЭО в вязкотекучем состоянии (табл. 2).

Как и для диановых ЭО, значения  $n_D$  Лапроксидов зависят от ММ (рис. 4). Однако для данного класса ЭО мы наблюдаем обратную зависимость: понижение показателя преломления с ростом ММ. В первом приближении эту зависимость можно аппроксимировать уравнением

$$n_D = n_\infty + k'/M_n \quad (3)$$

( $n_\infty$  – показатель преломления при  $M_n \rightarrow \infty$  и данной температуре,  $k'$  – постоянная). Для Лапроксидов так же, как и для диановых ЭО, параметр  $n_\infty$  линейно изменяется с температурой (рис. 3), а  $k' = 7.9$  и практически не зависит от температуры в диапазоне 20–100°C.

На первый взгляд описываемая зависимость кажется аномальной. Однако сравнение полученных данных с кривыми, приведенными в работе [10] для линейных олигооксипропилендиолов и разветвленных олигооксипропилентриолов (рис. 4), показывает, что подобный характер зависимости  $n_D(M_n)$ , по-видимому, характерен для разветвленных олигомеров. Следует отметить,

Таблица 2. Температурные коэффициенты показателя преломления диановых и алифатических ЭО

ЭО	$M_n$	$(\alpha_n)_l^* \times 10^4, K^{-1}$	$(\alpha_n)_g^{**} \times 10^4, K^{-1}$
EPIKOTE 828***	380	3.73	–
ЭД-20 [6]	390	3.70	–
ЭД-16***	500	3.69	–
Э-40***	580	3.67	–
Э-44 [6]	1770	3.66	0.91
D.E.R. 664 [6]	2560	3.22	0.93
Araldite 6610 [6]	3960	3.31	0.95
EPIKOTE 1009 [6]	3360	3.53	0.90
Лапроксид 503М***	480	3.65	–
Лапроксид 603***	650	3.68	–
Лапроксид 703***	730	3.94	–

\* Температурный коэффициент показателя преломления при  $T > T_g$ .

\*\* Температурный коэффициент показателя преломления при  $T < T_g$ .

\*\*\* Экспериментальные данные.

что с повышением ММ вклад первого члена олигомеромологического ряда, включающего концевые группы, нивелируется, и  $n_D$  стремится к по-

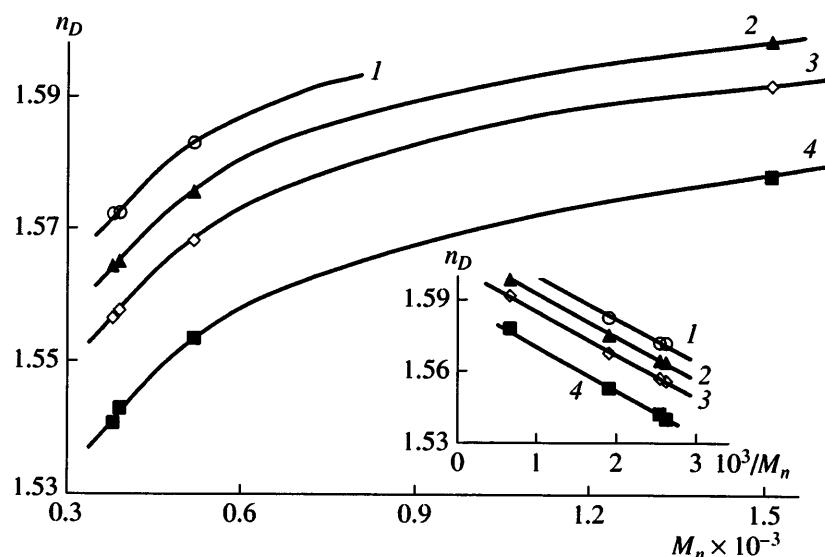


Рис. 2. Изменение показателя преломления с ММ диановых ЭО при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 100°C (4). На вставке приведена зависимость показателя преломления от обратной ММ.

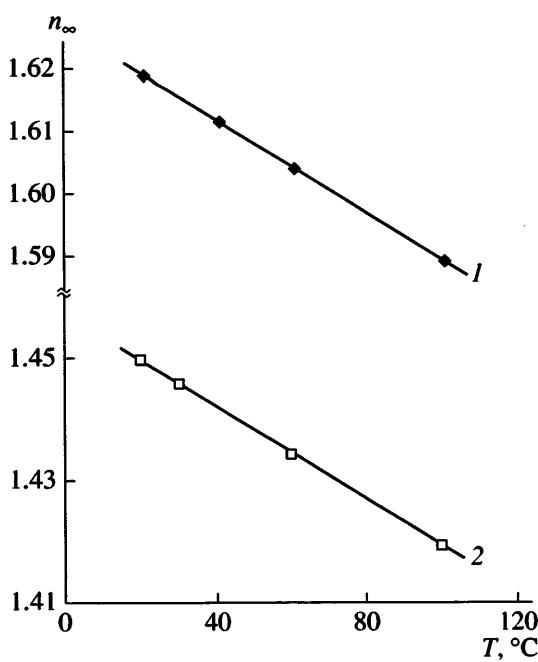


Рис. 3. Изменение с температурой  $n_{\infty}$  для диановых ЭО (1) и Лапроксидов (2).

стоянному значению, определяющемуся природой звена (оксипропилена).

Как и в случае диановых ЭО, оценивать ММ Лапроксидов можно, исходя из аналитического выражения зависимости  $n_D(M_n)$ , например, при

измерении показателя преломления при  $30^{\circ}\text{C}$ , – по уравнению

$$n_D = 1.4460 + 7.9/M_n \quad (4)$$

Параллельно измеренные значения плотности Лапроксидов, в зависимости от ММ, приведены на рис. 5. Полученная зависимость также иллюстрирует понижение плотности с повышением ММ, что указывает на общность механизма этого явления. Зависимость плотности глицидиловых эфиров олигооксипропилентриолов с  $f_3 = 2.6$  при  $20^{\circ}\text{C}$  может быть описана выражением

$$\rho = 0.9753 + \frac{77.8}{M_n} \quad (5)$$

#### Смеси диановых и алифатических ЭО

Предварительные эксперименты показали, что диановые эпоксидные олигомеры неограниченно смешиваются с Лапроксидами в широком диапазоне концентраций и температур. Смеси дианового эпоксидного олигомера EPIKOTE 828 и Лапроксидов характеризуются линейными температурными зависимостями показателя преломления, занимающими промежуточное положение между температурными зависимостями исходных компонентов (рис. 6а). Концентрационные зависимости показателей преломления аддитивны во

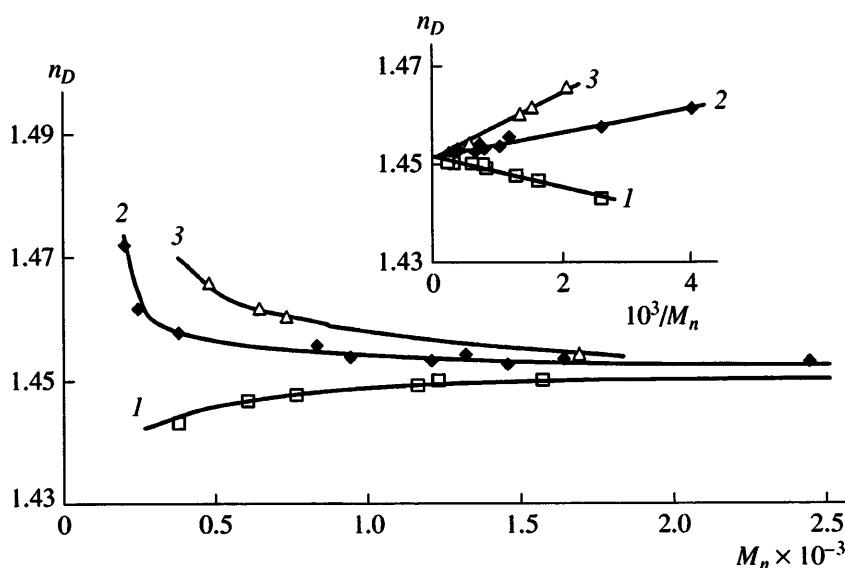


Рис. 4. Изменение показателя преломления с ММ при  $20^{\circ}\text{C}$ : 1 – олигооксипропиленгликоли [10], 2 – олигооксипропилентриолы [10], 3 – глицидиловые эфиры олигооксипропилентриолов (Лапроксиды и HELOXY 84). Здесь и на рис. 5 информация о  $n_D$  HELOXY 84 приведена по данным производителя [4]. На вставке приведена зависимость показателя преломления от обратной ММ.

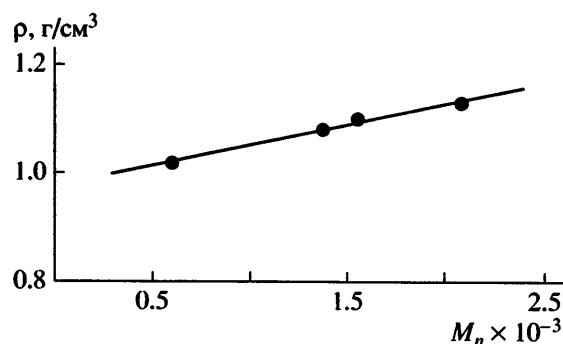


Рис. 5. Зависимость плотности Лапроксидов от ММ при 20 °C.

всем исследованном диапазоне концентраций и температур (рис. 6б), что указывает на отсутствие контракции объема при смешении. Эти результаты согласуются с аддитивным характером изменения плотности в зависимости от концентрации, а также с результатами аналогичных измерений, проведенных на смесях диановых ЭО разной ММ, оба компонента которых находились при измерении в вязкотекучем состоянии [6].

Плотность смесей олигомеров, несмотря на наличие в составе обоих компонентов полярных групп, способных к образованию системы водородных связей, меняется с изменением состава по простым аддитивным закономерностям (рис. 7).

Таким образом, при изменении показателя преломления и диановых, и алифатических ЭО с температурой отсутствуют какие-либо аномалии. В то же время ММ неоднозначно влияет на показатель преломления и плотность ЭО, что, видимо, обусловлено структурой олигомеров. Далее мы предприняли попытку связать рефрактометрические свойства ЭО с относительным содержанием в них концевых фрагментов.

Как известно, фундаментальной характеристикой, связывающей указанные, является показатель мольной рефракции  $R$  [2]. Мольная рефракция практически не зависит от температуры и давления [1], что, в частности, дает возможность при известных значениях  $R$  рассчитать показатель преломления или плотность при определенной температуре.

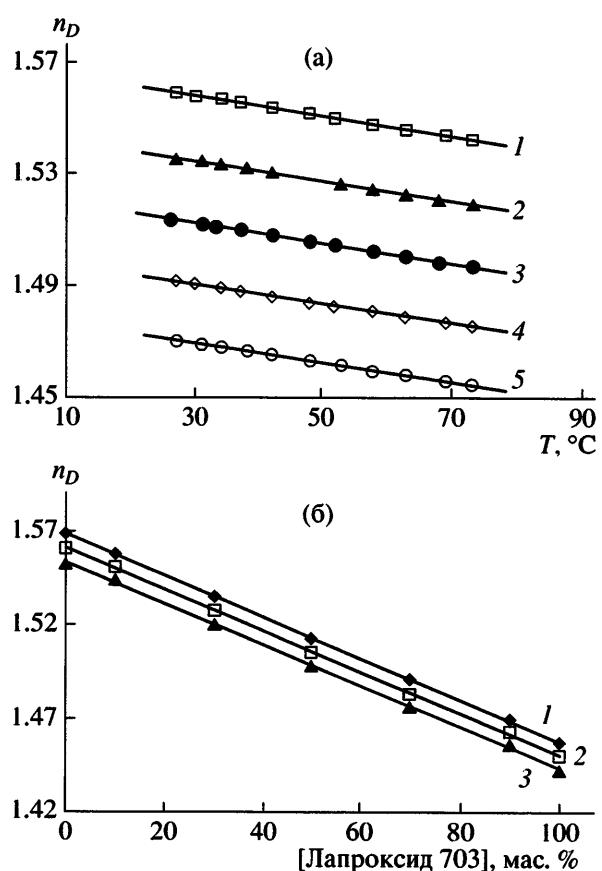


Рис. 6. Типичные температурные (а) и концентрационные (б) зависимости показателя преломления смесей EPIKOTE 828–Лапроксид 703. а: содержание Лапроксида 703 составляет 10 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 90 мас. % (5); б:  $T = 30$  (1), 50 (2) и 70°C (3).

#### Расчет мольной рефракции из экспериментальных данных

Расчет  $R$  на основании прямых измерений плотности и показателей преломления проводили по формуле Лоренца [1, 2]

$$R_{\text{лл}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} M \quad (6)$$

Для низкомолекулярных веществ в качестве  $M$  используются их ММ [1]. Для высокомолекулярных соединений с целью получения сопоставимых данных в качестве  $M$  используют мольную массу мономерного звена [2]:  $M_{\text{звена}} = M_n/x$  ( $x$  – степень полимеризации).

Однако в случае олигомеров, как показано выше, нельзя не учитывать вклад концевых фрагментов, доля которых непрерывно изменяется с  $x$ .

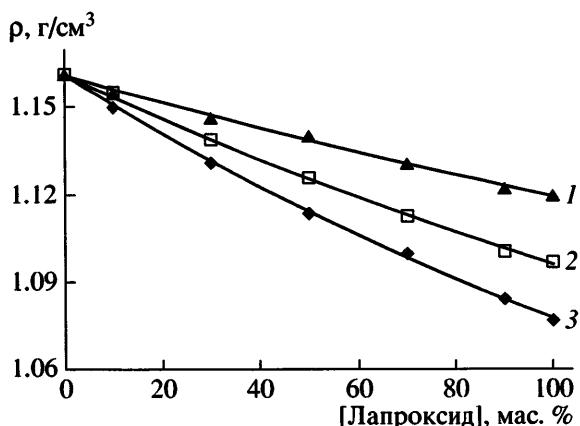


Рис. 7. Концентрационные зависимости плотности смесей EPIKOTE 828–Лапроксид при 30°C. Лапроксиды: 1 – 503М, 2 – 603, 3 – 703.

Поэтому мы предлагаем использовать в качестве  $M$  “приведенную” массу звена:

$$M_{\text{пр}} = \frac{M_n}{x + y}, \quad (7)$$

где  $y$  – суммарное количество единиц концевых фрагментов в макромолекуле. Например, в составе макромолекул диановых ЭО находятся две концевых глицидиловых группы и один бисфенильный фрагмент, так что  $y = 3$ , а для Лапроксидов неповторяющимися фрагментами являются один остаток глицерина и три концевые глицидиловые (или гидроксильные) группы, поэтому  $y = 4$ .

Зависимости  $M_{\text{пр}}(x)$ , приведенные на рис. 8, наглядно показывают, что с ростом  $x$  вклад концевых фрагментов в значение  $M_{\text{пр}}$  нивелируется. Следует отметить, что значение  $M_{\text{пр}}$  Лапроксидов при низких  $x$  существенным образом зависит от степени замещения концевых гидроксильных групп эпоксидными. С увеличением  $x$  это различие, как и следует ожидать, исчезает, а  $M_{\text{пр}}$  стремится к одной и той же мольной массе звена (оксициропилена).

Значения  $R_{\text{ДЛ}}$ , рассчитанные с использованием  $M_{\text{пр}}$ , для диановых ЭО и Лапроксидов, в зависимости от ММ олигомеров, приведены на рис. 9.

Для расчета  $R_{\text{ДЛ}}$  бинарных смесей ЭО величину  $M_{\text{пр}}$  мы также оценивали по аддитивной схеме

$$M_{\text{пр(смеси)}} = v_1 M_{\text{пр(1)}} + v_2 M_{\text{пр(2)}}, \quad (8)$$

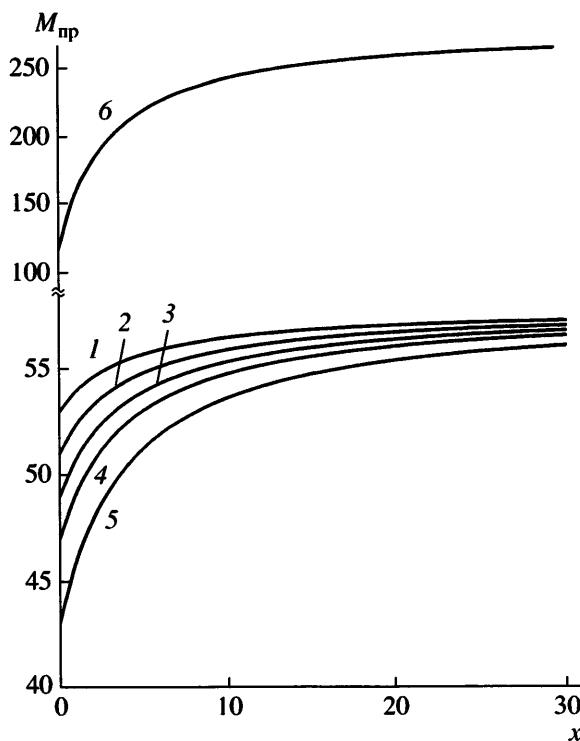


Рис. 8. Зависимости “приведенной” молекулярной массы звена ЭО от количества повторяющихся звеньев  $x$ : 1–5 – глицидиловые эфиры олигооксипропилентриолов (Лапроксиды) с функциональностью по эпоксидной группе 3.0 (1), 2.8 (2), 2.6 (3), 2.4 (4), 2.0 (5); 6 – диановые ЭО.

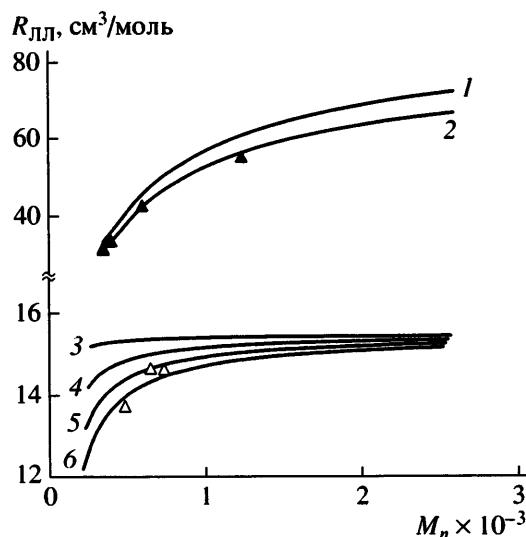


Рис. 9. Зависимость мольной рефракции по Лоренц–Лоренцу от ММ диановых ЭО (1, 2) и Лапроксидов (3–6). Средняя функциональность Лапроксидов по эпоксидной группе 3.0 (3), 2.7 (4), 2.4 (5) и 2.1 (6). Кривые – расчет по групповым вкладам [2] (1) и по атомным вкладам [11, 12] (2–6); точки – значения  $R_{\text{ДЛ}}$ , рассчитанные по экспериментальным данным.

**Таблица 3.** Значения мольной рефракции  $R_{\text{ЛЛ}}$  для бинарных систем EPIKOTE 828–Лапроксид, рассчитанные по методом Ван-Кревелена [2] (I) и Аскадского [11, 12] (II), а также по экспериментальным значениям  $n_D$  и плотности (III)

Лапроксид	Мольная доля Лапроксида	Значения $R_{\text{ЛЛ}}$ , см <sup>3</sup> /моль		
		I	II	III
Лапроксид 503М	0	35.81	33.36	33.8
	0.08	34.14	31.88	32.2
	0.25	30.56	28.70	28.3
	0.44	26.63	25.22	24.3
	0.65	22.29	21.38	20.3
	0.88	17.48	17.12	16.1
	1.00	14.88	14.81	13.8
Лапроксид 603	0	35.81	33.36	33.84
	0.06	34.55	32.24	32.53
	0.20	31.66	29.68	29.53
	0.37	28.16	26.59	26.13
	0.58	23.85	22.76	22.23
	0.84	18.37	17.91	17.51
	1.00	15.05	14.97	14.69
Лапроксид 703	0	35.81	33.36	33.84
	0.05	34.65	32.32	32.71
	0.18	31.92	29.90	29.95
	0.34	28.49	26.85	26.67
	0.55	24.06	22.90	22.70
	0.82	18.08	17.59	17.75
	1.00	14.25	14.18	14.67

в которой  $v_1$  и  $v_2$  – мольные доли компонентов с  $M_{\text{пр}(1)}$  и  $M_{\text{пр}(2)}$  соответственно.

Рассчитанные таким образом величины  $R_{\text{ЛЛ}}$  приведены в табл. 3.

#### Расчет мольной рефракции на основании химического строения ЭО

Широко известны два способа расчета  $R$  исходя из химического строения высокомолекулярного соединения. Согласно подходу Ван-Кревелена

**Таблица 4.** Вклады в мольную рефракцию фрагментов структуры ЭО

Фрагменты макромолекулы ЭО	$(R_{\text{ЛЛ}})_i$ , см <sup>3</sup> /моль	
	по групповым вкладам [2]	по атомным вкладам [11, 12]
Диановые ЭО		
Глицидил	14.555	14.397
Бисфенильный фрагмент	71.898	65.354
Мономерное звено	87.270	80.733
Лапроксиды		
Концевая О-глицидиловая группа	16.196	16.040
Концевой фрагмент OH	2.551	2.743
Остаток глицерина (без ~O~)	12.914	12.754
Мономерное звено (оксипропилен)	15.550	15.497

[2], расчет  $R$  может быть проведен по принципу аддитивности вкладов функциональных групп и фрагментов, составляющих мономерное звено полимера. Подход Аскадского предполагает аддитивность вкладов отдельных атомов мономерного звена в значение  $R$  [11, 12]. В исходном виде оба подхода пригодны для расчета  $R$  только высокомолекулярных полимеров, однако для олигомерных веществ, как указано авторами [12], необходимо учитывать вклад концевых фрагментов.

В настоящей работе мы количественно учитывали вклад неповторяющихся фрагментов макромолекул в значения мольной рефракции олигомеров. Для этого по инкрементам групповых [2] и атомных [11, 12] вкладов предварительно были рассчитаны величины  $R_{\text{ЛЛ}}$  звена и неповторяющихся фрагментов диановых ЭО и Лапроксидов. Соответствующие значения представлены в табл. 4.

Значения  $R_{\text{ЛЛ}}$  олигомеров с учетом вклада неповторяющихся фрагментов определяли в соответствии с выражением

$$R_{\text{ЛЛ}} = \sum v_i (R_{\text{ЛЛ}})_i, \quad (9)$$

где  $v_i$  – мольная доля в макромолекуле  $i$ -го фрагмента с вкладом ( $R_{\text{ЛЛ}})_i$ . Например, для диановых ЭО мольные доли звена, фрагмента бисфенила и концевой глицидиловой группы составляют соответственно

$$\frac{x}{x+1+2}, \frac{1}{x+1+2} \text{ и } \frac{2}{x+1+2}, \text{ а для}$$

Лапроксидов мольные доли звена, фрагмента глицерина, концевой глицидиловой и концевой гидроксильной группы таковы:  $\frac{x}{x+1+3}$ ,

$$\frac{1}{x+1+3}, \frac{f_3}{x+1+3} \text{ и } \frac{3-f_3}{x+1+3} \text{ (учитывая, что общая функциональность по эпоксидным и гидроксильным группам составляет 3.0).}$$

Зависимости значений  $R_{\text{ЛЛ}}$ , рассчитанных в соответствии с данной методикой, от ММ диановых ЭО и Лапроксидов приведены на рис. 9. Эти кривые подобны зависимостям  $n_D(M)$  с выходом на постоянное значение при  $M \rightarrow \infty$ . Как следует из табл. 4, значения  $R_{\text{ЛЛ}}$  молекулярного звена и концевых фрагментов диановых ЭО сильно различаются, что обуславливает существенное влияние ММ на мольную рефракцию. В то же время значения  $R_{\text{ЛЛ}}$  фрагментов структуры Лапроксидов сравнительно мало отличаются друг от друга, поэтому зависимость мольной рефракции от ММ менее выражена. Кроме того, разница между инкрементами  $R_{\text{ЛЛ}}$ , рассчитанными по методам Аскадского и Ван-Кревелена, минимальна, так что зависимости  $R_{\text{ЛЛ}}(M)$ , рассчитанные по этим данным, практически совпадают.

Особое значение при анализе зависимости  $R_{\text{ЛЛ}}(M)$  для Лапроксидов имеет функциональность по концевым эпоксидным группам: с уменьшением  $f_3$  наблюдается заметное снижение абсолютных значений  $R_{\text{ЛЛ}}$ , и более выраженное влияние  $M_n$ , при сохранении общей тенденции зависимости.

Величины  $R_{\text{ЛЛ}}$ , полученные по прямым экспериментальным данным, подчиняются теоретически рассчитанным закономерностям (рис. 9). С помощью этого соответствия можно приблизительно оценить ММ, что особенно существенно для олигомеров с неустановленными зависимостями  $n_D(M_n)$ . В силу того, что  $R_{\text{ЛЛ}}$  включает в себя показатель  $M$ , для оценки ММ следует использовать удельную рефракцию  $r_{\text{ЛЛ}} = R_{\text{ЛЛ}}/M$ , для расчета которой по экспериментальным данным

ММ не требуется. Между теоретическими зависимостями  $r_{\text{ЛЛ}}(\text{ММ})$  и экспериментальными значениями  $r_{\text{ЛЛ}}$  также наблюдается корреляция, которую можно применить для количественной оценки ММ.

На основании теоретически рассчитанных значений  $R_{\text{ЛЛ}}$  индивидуальных ЭО мы предприняли попытку оценить  $R_{\text{ЛЛ}}$  их бинарных смесей. Расчет проводили по описанной выше схеме с учетом мольной доли компонентов. Результаты приведены в табл. 3. Видно, что значения  $R_{\text{ЛЛ}}$ , определенные по результатам прямых измерений, хорошо соответствуют значениям  $R_{\text{ЛЛ}}$ , полученным по групповым и атомным вкладам.

Таким образом, введение понятия “приведенной” молекулярной массы звена ЭО, учитывающей вклад концевых фрагментов, позволяет не только количественно оценить изменение мольной рефракции, показателя преломления и плотности ЭО с молекулярной массой, но и, возможно, предсказать подобные зависимости для олигомеров не исследованной ранее структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.
2. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
3. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров: термодинамика, кинетика, структура. М.: Наука, 1998.
4. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО “Пэйнт-Медиа”, 2006.
5. Шмалий О.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1995.
6. Чалых А.Е., Шмалий О.Н., Авгонов А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 8. С. 1445.
7. Хасбууллин Р.Р. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2003.
8. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984.
9. Жаворонок Е.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001.
10. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.

11. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
12. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.

## Refractometry of Dian and Aliphatic Epoxy Oligomers

E. S. Zhavoronok<sup>a</sup>, E. F. Sotnikova<sup>b</sup>, A. E. Chalykh<sup>a</sup>, and P. G. Babaevskii<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Russian State Aviation Technological University (MATI),  
ul. Orshanskaya 3, Moscow, 121552 Russia  
e-mail: zhavoronok\_elena@mail.ru

**Abstract**—The refractometric characteristics of dian and aliphatic epoxy oligomers and their mixtures in a wide range of concentrations and temperatures have been investigated. It has been shown that the temperature dependences of the refractive indexes of the oligomers and their mixtures are straight lines. Upon mixing the oligomers, their volume remains unchanged. The molar refractions of individual oligomers and their mixtures are determined from experimental values of refractive indexes and densities and on the basis of calculations of atomic and group contributions using the concentrations of terminal fragments and the ratio of components. The effect of terminal fragments of the oligomers on the refractive index, density, and molar refraction was taken into account using the reduced molecular mass values. Methods for estimating the molecular mass of linear epoxy oligomers on the basis of their refractive indexes are suggested.