

УДК 678.5

Рассоха А.Н.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Постановка и актуальность задачи. Для формирования высококачественных покрытий вначале, используемых в строительной индустрии для защиты бетонных и металлических изделий и конструкций, необходимо создать оптимальную структуру раствора реакционноспособного олигомера (РСО), являющегося пленкообразователем, которая в свою очередь зависит от целого ряда физико-химических и технологических факторов: параметров, молекулярной неоднородности олигомера, химической природы и вязкости растворителя, характера взаимодействия олигомера и растворителя, концентрации пленкообразователя, температуры системы и других факторов [1].

Применение реологических исследований к растворам фурано-эпоксидных олигомеров (ФАЭД) дает возможность получить важную информацию о гидродинамическом поведении системы и процессах структурообразования в разбавленных, умеренно-концентрированных и концентрированных растворах фурано-эпоксидных РСО. Кроме этого, концентрационный режим растворов олигомеров во многом определяет механизм и направление химических реакций с участием молекул РСО.

Метод дифференциальной вискозиметрии позволяет охарактеризовать изменение гидродинамических характеристик молекул ФАЭД, их агрегатов при увеличении концентрации РСО в растворе, а также получить количественную информацию об удельных парциальных объемах молекул или их агрегатов (кластеров), плотности упаковки частиц в кластере, концентрации кластеров в растворе и т.д. [2]. В случае ассоциации кластеров с образованием более крупных кластеров, обладающих фрактальной структурой, данный метод позволяет оценить фрактальную размерность. Кроме этого, трактовка концентрационных эффектов в растворах РСО, вероятно, может быть основана на концепции рептации [3], с учетом различных состояний линейной молекулы олигомера (персистентные цепи) и с достаточной степенью корректности должна количественно описывать переход от разбавленных растворов к умеренно-концентрированным. Невозмущенные размеры молекулы эпоксидного олигомера (ЭО) составляют 0,095 нм, длина сегмента Куна – 3,3 нм. Расстояние между концами повторяющегося звена ЭО – $O\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{PhOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ – (проекция на направление основной оси) – 0,77 нм, статистический сегмент Куна равен 4,3 нм, диаметр полимерной цепи 0,59 нм, что сопоставимо с размерами бензольных колец в цепи ЭО [12]. Значительные размеры молекул ингредиентов ФАЭД способствуют к существенному межмолекулярному взаимодействию, что проявляется в возникновении в растворах и самих РСО ассоциатов и крупных образований типа кластеров, строение и природа которых в настоящее время практически не изучены.

Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелюде при температуре 25 °С. Погрешность определения температуры при термостатировании растворов составляла 0,5 °С. Время истечения растворителя – не менее 120 с, поэтому поправку на кинетическую энергию не вводили.

Представляло интерес исследовать структуру и реологические свойства растворов фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров.

Результаты и их обсуждение. В качестве объектов исследования выбраны совмещенные фурано-эпоксидные олигомеры на основе фурфуролацетонного мономера ФАМ и эпоксидиановых олигомеров ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22, а также исходные компоненты РСО. Данные системы представляют собой персистентные молекулы [4].

Так как склонность РСО к ассоциации зависит от химической природы растворителя, то в качестве растворителей были выбраны ацетон, этилцеллозольв и метиловый спирт, физико-химические свойства которых представлены в табл. 1. Указанные растворители используются (кроме метилового спирта) для создания трехмерных покрытий из раствора на поверхности металлических изделий (труб, технологического оборудования и др.) и поверхности изделий и конструкций из бетона.

Таблица 1 – Физико-химические свойства растворителей

Наименование параметра	Растворитель		
	Ацетон	Метанол	Этилцеллозольв
Плотность, кг/м ³	784,5	786,7	931,1
Мольный объем, см ³ /моль	74,0	40,7	97,0
Вязкость динамическая, Па с, 10	0,304	0,544	–
Диэлектрическая проницаемость	20,7	32,6	–
Дипольный момент, <i>D</i>	2,7	1,7	–
Донорное число, <i>DN</i>	17,0	30,2	–
Акцепторное число, <i>AN</i>	12,5	41,3	–
Константа автопротолиза, <i>pK_a</i>	32,5	17,2	–
Параметр растворимости, δ , (МДж/м ³) ^{1/2} , в т.ч. характеризующий взаимодействие:	19,93	29,13	24,07
– дисперсионное δ_d	15,46	15,14	16,01
– полярное δ_p	10,4	12,2	9,2
– за счет водородных связей δ_h	6,9	22,2	14,3
Ассоциативный параметр растворимости δ_a , (МДж/м ³) ^{1/2}	12,5	25,3	17,4

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости относительной вязкости растворов олигомера ФАЭД-50(22) в выбранных растворителях.

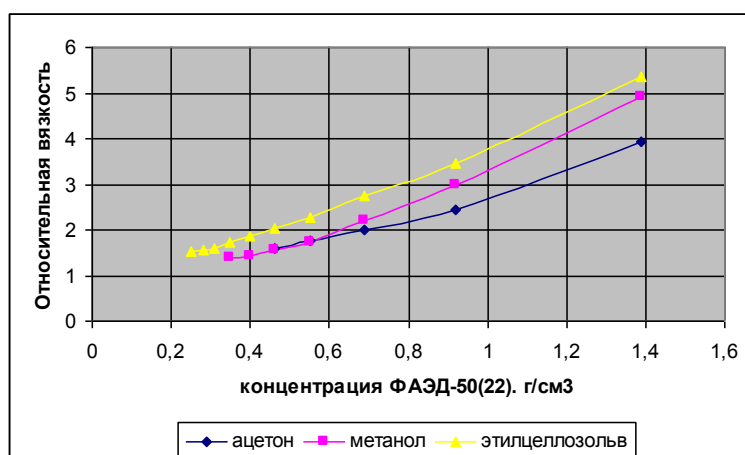
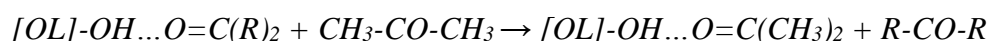
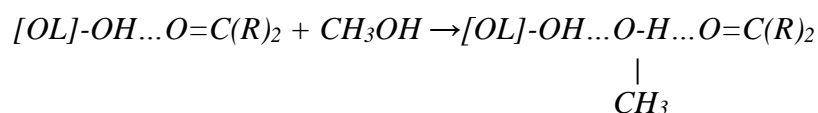


Рисунок 1 – Относительная вязкость растворов ФАЭД-50(22)

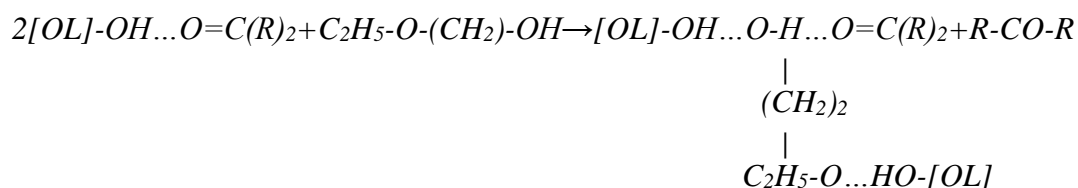
С увеличением концентрации олигомера монотонно возрастает относительная вязкость раствора, однако, повышение вязкости в неодинаковой мере. Учитывая только вклад водородных связей в изменение вязкости растворов ФАЭД-50, следовало бы ожидать (табл. 1) повышение вязкости в ряду: ацетон–этилцеллозольв–метанол. Однако экспериментальные данные (рис. 1) не подтверждают это предположение – увеличение вязкости наблюдается в ряду: ацетон-метанол-этилцеллозольв. Данный эффект, по-видимому, определяется типом водородной связи. Ацетон является только акцептором водородной связи, метанол и донором и акцептором (соотношение соответствующих вкладов 1:1), в то время как этилцеллозольв, являясь и донором и акцептором водородной связи, имеет это соотношение 1:2. Механизм межмолекулярного взаимодействия в системе "олигомер-растворитель" представлен схемой:



а) Акцепторный растворитель



б) Донорно-акцепторный растворитель (1:1)



в) Донорно-акцепторный растворитель (1:2)

Способность ацетона разрушать водородные олигомер-мономерные связи в большей степени проявляются ввиду акцепторных свойств данного растворителя, что позволяет в некоторой степени компенсировать свое более низкое значение δ_h по сравнению с этилцеллозольвом и метанолом.

В рамках термодинамического подхода (теории Гильденбранта-Скетчарда [5] и Флори-Хаггинса [6]) растворимость фурано-эпоксидных РСО снижается в ряду: ацетон–этилцеллозольв–метанол (табл. 2). Оценку параметров термодинамического взаимодействия, его критического значения (χ и $\chi_{кр}$), параметра совместимости (β), мольной энтальпии смешения (ΔH) и исключенного объема (ε) проводили исходя из зависимостей:

$$\beta = (\delta_{ол} - \delta_{расм})^2; \chi = \frac{V \cdot (\delta_{ол} - \delta_{расм})^2}{R \cdot T}; \chi_{кр} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right);$$

$$\Delta H = (\delta_{ол} - \delta_{расм})^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2; \varepsilon = 2 \cdot \chi - 1,$$

где $\delta_{ол}$, $\delta_{расм}$ – параметры растворимости олигомера и растворителя соответственно, (МДж/м³)^{1/2}; V – мольный объем, м³/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/кг

K ; T – температура, К; $r_1=V_1/V_2$ и $r_2=V_2/V_1$ (V_i – мольные объемы РСО и растворителя, м³/моль); φ_1 и φ_2 – соответственно мольные доли олигомера и растворителя в смеси.

Таблица 2 – Параметры термодинамического взаимодействия системы

Наименование параметра	Растворитель		
	Ацетон	Метанол	Этилцеллозольв
Параметр совместимости, β , МДж/м ³	70,73	310,11	157,5
Параметр термодинамического взаимодействия, χ	2,112	5,094	6,166
Критический параметр термодинамического взаимодействия, $\chi_{кр}$	46,87	522,1	15,23
Молярная энтальпия смешения, ΔH , мДж	17,68	77,53	39,37
Приведенный исключенный объем, ϵ	3,124	9,188	11,332

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о низком уровне совмещения фурано-эпоксидных олигомеров со спиртами (на примере метанола). Поэтому при формировании покрытий из растворов ФАЭД представляется целесообразным использовать смесевые промышленные растворители либо не содержащие спирты, либо с низким содержанием этого ингредиента.

На рис. 2 приведены данные о вязкости ФАЭД и исходных компонентов в «хорошем» растворителе – ацетоне.

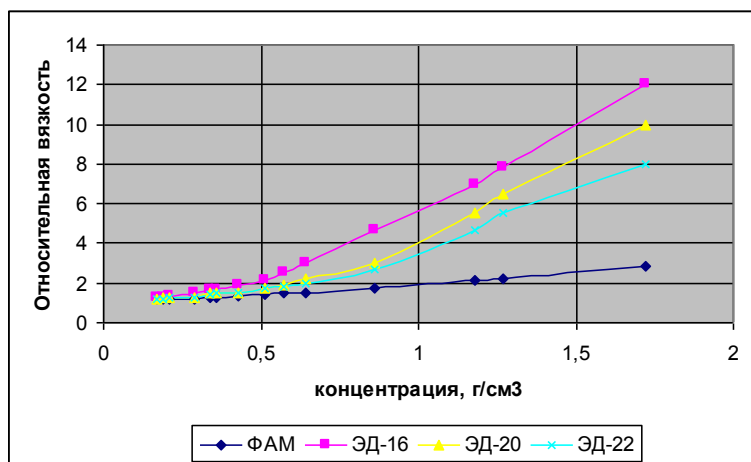


Рисунок 2 – Относительная вязкость растворов ФАМ и ЭО в ацетоне

Количественный анализ концентрационных зависимостей относительной вязкости $\eta_{отн}$ олигомерных молекул в растворе может быть выполнен с помощью соотношения: $\ln \eta_{отн} = ([\eta] \cdot c)^\alpha$, получаемого в результате преобразования степенной функции $\ln \eta_{отн} = k \cdot c^\alpha$, которая широко используется для описания концентрационной зависимости вязкости олигомеров и полимеров (α – скейлинговый показатель, k – константа) [7,8].

Это выражение справедливо для растворов олигомеров в термодинамически "хороших" растворителях, что характерно для системы «ФАЭД-ацетон». Параметр $[\eta] \cdot c$ имеет физический смысл гидродинамического объема, занимаемого молекулой

олигомера при наложении гидродинамического поля с поперечным градиентом скорости g [7].

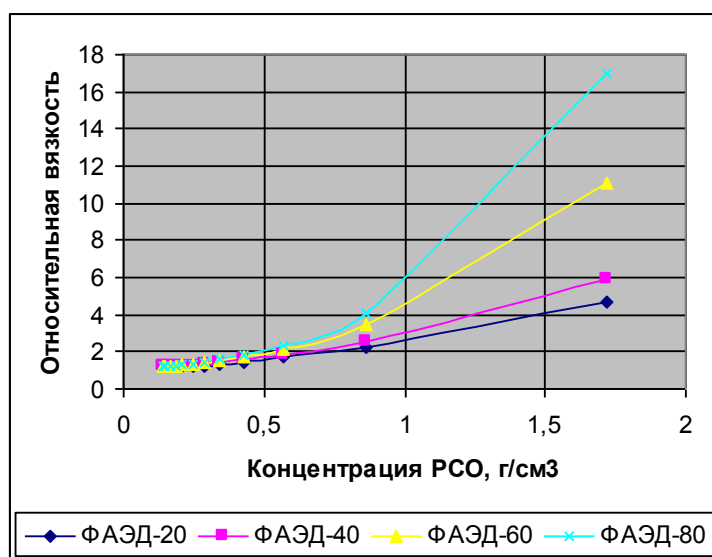


Рисунок 3 – Относительная вязкость растворов ФАЭД в ацетоне (ЭО – ЭД-16)

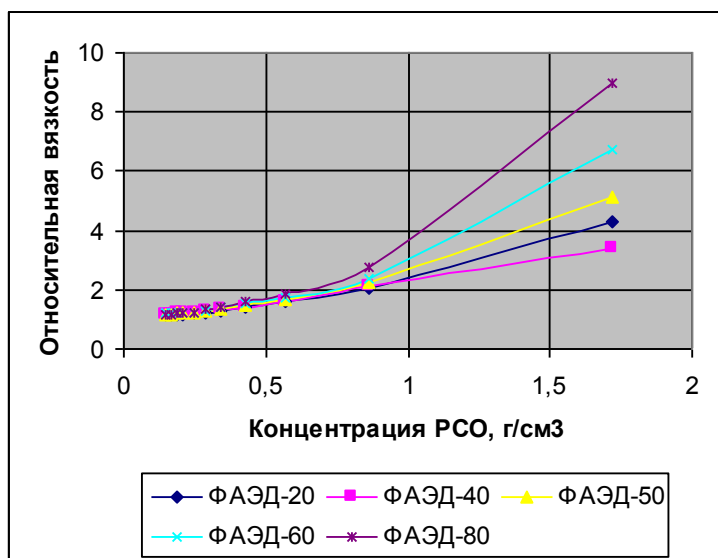


Рисунок 4 – Относительная вязкость растворов ФАЭД в ацетоне (ЭО – ЭД-20)

Графический анализ зависимости относительной вязкости $\eta_{отн}$ от c в двойных логарифмических координатах с достаточной степенью точности в исследованном концентрационном диапазоне позволяет ее аппроксимировать прямой линией, тангенс угла наклона которой равен $1/\alpha$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует k .

Произведение $\alpha \cdot k$ характеризует удельный парциальный объем \bar{V} молекул или их агрегатов (кластеров) [7].

Концентрация, при которой наступает начало перекрывания частиц (молекул, кластеров), т.е. полного однократного заполнения частицами объема, может быть

оценена по формуле $[\eta] \cdot c_{кр} / a = 1$ [8], исходя из скейлинговых соотношений: $a = 3 \cdot \nu$, где ν – показатель степени, связывающий радиус агрегата (кластера) с числом молекул в кластере.

Характеристическую вязкость олигомеров $[\eta]$ определяли по формуле Хаггинса, экстраполируя значение приведенной вязкости на нулевую концентрацию:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} = [\eta] + K_x \cdot [\eta]^2 \cdot c.$$

Типичные зависимости вязкости от концентрации олигомера в координатах уравнения Хаггинса приведены на рис. 5.

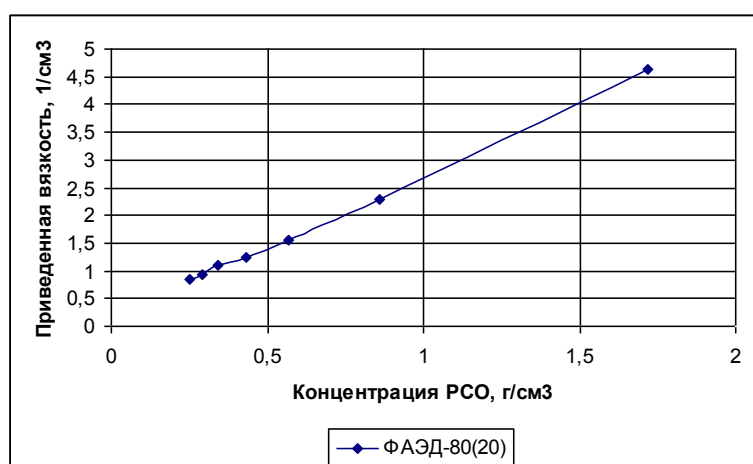


Рисунок 5 – Зависимость вязкости раствора ФАЭД-40(20) в ацетоне в координатах уравнения Хаггинса

Определив характеристическую вязкость $[\eta]$, константу Хаггинса K_x , рассчитывали по формуле:

$$K_x = \frac{\frac{\eta_{уд}}{c} - [\eta]}{[\eta]^2 \cdot c}.$$

При этом знание вида функциональной зависимости $\eta_{уд}/c$ от c позволяет существенно снизить значимость погрешности K_x при малых концентрациях олигомера. Погрешность определения K_x в эксперименте не превышала 3 % (табл. 3).

Таблица 3 – Реологические параметры исследованных систем

Параметр	Реакционноспособный олигомер						
	ФАМ	ФАЭД-20	ФАЭД-40	ФАЭД-50	ФАЭД-60	ФАЭД-80	ЭО
$[\eta]$, см³/г	0,705	<u>0,550</u>	<u>0,825</u>	0,750	<u>0,750</u>	<u>0,600</u>	<u>0,800</u>
K_x	0,431	<u>3,574</u> 3,680	<u>1,172</u> 0,615	1,393	<u>4,189</u> 0,925	<u>9,150</u> 2,912	<u>5,427</u> 4,756

Примечание: числитель ЭД-16, знаменатель – ЭД-20; значение параметров для ФАЭД-50 приведено только для ЭО – ЭД-20.

Гидродинамическое поведение фурано-эпоксидных олигомеров в разбавленных и умеренно концентрированных растворах в значительной мере определяет реологические свойства указанных систем, что позволяет сформулировать основные принципы построения олигомерных композиций различного функционального назначения (табл. 4).

Таблица 4 – Гидродинамические и структурные параметры растворов РСО в ацетоне

PCO	ν	a	k	V	c^* , г/см ³	D
ФАМ	0,333	1,000	0,676	0,676	1,420	3
ФАЭД-20	<u>0,298</u>	<u>0,895</u>	<u>0,967</u>	<u>0,865</u>	<u>1,627</u>	<u>3</u>
	0,273	0,818	0,912	0,746	1,604	3
ФАЭД-40	<u>0,328</u>	<u>0,983</u>	<u>1,067</u>	<u>1,049</u>	<u>1,191</u>	<u>3</u>
	0,315	0,944	0,881	0,832	1,144	3
ФАЭД-50(20)	0,313	0,939	0,933	0,876	1,252	3
ФАЭД-60	<u>0,287</u>	<u>0,861</u>	<u>1,445</u>	<u>1,244</u>	<u>1,148</u>	<u>3</u>
	0,281	0,842	0,997	0,823	1,123	3
ФАЭД-80	<u>0,317</u>	<u>0,951</u>	<u>1,621</u>	<u>1,545</u>	<u>1,585</u>	<u>3</u>
	0,303	0,908	1,148	1,042	1,244	3
ЭО	<u>0,333</u>	<u>1,000</u>	<u>1,780</u>	<u>1,780</u>	<u>1,250</u>	<u>3</u>
	0,305	0,955	1,650	1,576	1,212	3

Примечание: числитель ЭД-16, знаменатель – ЭД-20

С увеличением концентрации РСО в растворе образуются кластеры (агрегаты) конечных размеров, которые в свою очередь агрегируют друг с другом по механизму кластер-кластерной ассоциации [10,11] с формированием в области порога гелеобразования (перколяции) бесконечного кластера, у которого доля олигомерных молекул, принадлежащих бесконечному кластеру в растворе велика и значительно превышает долю олигомерных молекул, входящих в кластеры конечных размеров.

С учетом скейлингового соотношения [10]:

$$s = \rho \cdot \left(\frac{\bar{R}}{R_o} \right)^D.$$

Относительная вязкость растворов $\ln \eta_{\text{отн}}$ кластеров конечных размеров ниже порога перколяции может быть описана зависимостью [10,11]:

$$\ln \eta_{\text{отн}} = V_o(R) \cdot s^{3-D} \cdot c_s,$$

где $V_o(R)$ – гидродинамический объем молекулы олигомера, см³/г; s – число молекул олигомера в кластере конечного размера; D – фрактальная размерность кластера; c_s – концентрация кластеров в растворе, г/см³, определяется по соотношению:

$$c_s = c/s,$$

где c – концентрация РСО в растворе, г/см³.

Вероятность образования кластера из молекул олигомера p может быть оценена в соответствии со следующей зависимостью: $p = (1 - c_s/s)$.

Таблица 5 – Структурные параметры растворов ФАЭД (растворитель ацетон)

РСО	$[\eta]c$,	s	c_s , г/см ³	P
ФАМ	0,606	1	–	–
ФАЭД-20	<u>0,473</u>	<u>2,94</u>	<u>0,292</u>	<u>0,660</u>
	0,439	2,78	0,309	0,604
ФАЭД-50(20)	0,645	1,55	0,556	0,353
ФАЭД-80	<u>0,516</u>	<u>7,42</u>	<u>0,116</u>	<u>0,865</u>
	0,628	2,59	0,332	0,614
ЭО	<u>0,668</u>	<u>4,99</u>	<u>0,172</u>	<u>0,799</u>
	0,712	4,05	0,233	0,725

Примечание: числитель – олигомер ЭД-16, знаменатель – ЭД-20; концентрация ФАЭД в растворе – 0,86 г/см³.

Выводы. Полученные экспериментальные данные с достаточной степенью точности и достоверности аппроксимируются известными аналитическими зависимостями, используемыми в физикохимии и реологии полимеров и олигомерных материалов.

Раствор ФАЭД в ацетоне обладает изотропными свойствами во всем исследованном диапазоне концентраций олигомера, т.к. на кривых, отражающих зависимость вязкости от концентрации не выявлено аномальных областей или точек экстремума. Реологическое поведение растворов олигомеров, содержащих эпоксидный компонент с различной молекулярной массой (ЭД-16; ЭД-20; ЭД-22) с технологической точки зрения находится на одном уровне и в реальных условиях производства при формировании защитного антикоррозионного покрытия на бетонных строительных изделиях и конструкциях, на внешней поверхности трубопроводов в полевых и стационарных условиях могут быть взаимозаменяемыми компонентами, если не накладываются ограничения по прочностным и эксплуатационным свойствам покрытия.

Литература

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердяев Ю.М. Эпоксидные полимеры и композиции.– М.: Химия, 1982.– 232 с.
2. Красовский А.Н., Новиков Д.В., Крашенинников В.А., Плодистый А.Б. и др. Кластерная модель агрегации эпоксиановых олигомеров в растворах и структура покрытий на основе эпоксидных и эпоксифенольных смол // ЖПХ.– 2001. Т74. Вып. 1.– С. 124–134.

3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул.– М.: Наука, 1989.– 344 с.
4. Маркевич М.А. Структурно-кинетические аспекты процессов образования эпоксидиановых олигомеров и трехмерных полимеров на их основе: Авторефер. Докт. дисс, Черногоровка, 1986.– 46 с.
5. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие.– 2-е изд., перераб. и доп.– Л.: Химия, 1986.– 208 с.
6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров.– М.:Химия, 1978.– 544 с.
7. Поляков Д.Н., Красовский А.Н. Гидродинамическое поведение и надмолекулярная структура нитробензола в ацетоне // Коллоидный журнал.– 1992. Т. 54, Вып. 6.– С. 48–52.
8. Баранов В.Г., Агафонов Г.И., Одляницкая В.С., Агранова С.А. Структурообразование в водных растворах силикатов щелочных металлов // ЛКМ.– 1987, № 6.– С. 18–20.
9. Красовский А.Н., Николаев Б.П., Шляхов и др. Гидродинамическое поведение водных растворов силикатов щелочных металлов и эффекты структурирования на ранних стадиях образования геля // Коллоидный журнал.– 1994. Т.56. Вып. 3.– С. 371–375.
10. Баранов В.Г., Бресткин Ю.В., Поддубный В.И., и др. Концентрационная зависимость линейных макромолекул в хороших растворителях // Высокомолекулярные соединения, Сер. А.–1987.Т.29, № 12.– С. 2516–2520.
11. Красовский А.Н., Николаев Б.П., Шляхов и др. Скейлинговое поведение, кластерная структура и концентрационные зависимости относительной вязкости желатины в водных растворах вблизи порога гелеобразования // Высокомолекулярные соединения, Сер. А.–1995.Т.37, № 2.– С. 273–281.
12. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции.– К.: Наукова думка, 1990.–200 с.

Bibliography (transliterated)

1. Chernin I.Z., Smehov F.M., Zherdyayev Yu.M. Epoksidnyie polimeryi i kompozitsii.– М.: Himiya, 1982.– 232 p.
2. Krasovskiy A.N., Novikov D.V., Krashennnikov V.A., Plodistyiy A.B. i dr. Klasternaya model agregatsii epoksidianovyih oligomerov v rastvorah i struktura pokryitiy na osnove epoksidnyih i epoksifenolnyih smol ZhPH.– 2001. T74. Vyip. 1.– P. 124–134.
3. Grosberg A.Yu., Hohlov A.R. Statisticheskaya fizika makromolekul.– М.: Nauka, 1989.– 344 p.
4. Markevich M.A. Strukturno-kineticheskie aspektyi protsessov obrazovaniya epoksidianovyih oligomerov i trehmernyih polimerov na ih osnove: Avtorefer. Dokt. diss, Chernogorovka, 1986.– 46 p.
5. Drinberg S.A., Itsko E.F. Rastvoriteli dlya lakokrasochnyih materialov: Spravochnoe posobie.– 2-e izd., pererab. i dop.– L.: Himiya, 1986.– 208 p.
6. Tager A.A. Fizikohimiya polimerov.– М.:Himiya, 1978.– 544 p.

7. Polyakov D.N., Krasovskiy A.N. Gidrodinamicheskoe povedenie i nadmolekulyarnaya struktura nitrobenzola v atsetone Kolloidnyy zhurnal.– 1992. T. 54, Vyip. 6.– P. 48–52.

8. Baranov V.G., Agafonov G.I., Odlyanitskaya V.S., Agranova S.A. Strukturoobrazovanie v vodnykh rastvorakh silikatov shelochnykh metallov LKM.– 1987, # 6.– P. 18–20.

9. Krasovskiy A.N., Nikolaev B.P., Shlyahov i dr. Gidrodinamicheskoe povedenie vodnykh rastvorov silikatov shelochnykh metallov i efektyi strukturirovaniya na rannih stadiyakh obrazovaniya gelya Kolloidnyy zhurnal.– 1994. T.56. Vyip. 3.– P. 371–375.

10. Baranov V.G., Brestkin Yu.V., Poddubnyiy V.I., i dr. Kotsentratsionnaya zavisimost lineynykh makromolekul v horoshih rastvoritelyakh Vyisokomolekulyarnye soedineniya, Ser. A.–1987.T.29, # 12.– P. 2516–2520.

11. Krasovskiy A.N., Nikolaev B.P., Shlyahov i dr. Skeylingovoe povedenie, klaster-naya struktura i kotsentratsionnye zavisimosti odnositelnoy vyzakosti zhelatinyi v vodnykh rastvorakh vblizi poroga geleobrazovaniya Vyisokomolekulyarnye soedineniya, Ser. A.– 1995.T.37, # 2.– P. 273–281.

12. Zaytsev Yu.S., Kochergin Yu.S., Pakter M.K., Kucher R.V. Epoksidnyie oligomery i kleevyie kompozitsii.– K.: Naukova dumka, 1990.–200 p.

УДК 678.5

Рассоха О.М.

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Вивчені структура та реологічні властивості реакційноздатних фурано-епоксидних олігомерів, що використовуються при формуванні захисних покриттів в будівельній індустрії.

Rassokha A.N.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE FURAN-EPOXY REACTIVE OLIGOMER SOLUTIONS

Structure and rheological properties of the furan-epoxy reactive oligomers used in forming the coatings in the construction industry are investigated.