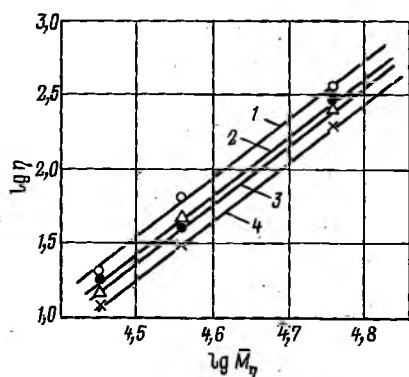


Зависимость вязкости растворов полисульфона от средневязкостной молекулярной массы полимера при 120°C.

Содержание хлорбензола в растворе, %: 1—0; 2—2; 3—5; 4—15 ( $\eta$  в Па·с).



дальнейшем не указывали конкретные условия измерения вязкости.

С повышением  $\bar{M}_n$  полисульфона возрастает и  $\eta$  растворов (рисунок), причем в логарифмических координатах эта зависимость имеет линейный характер и описывается обычным для растворов и расплавов полимеров степенным выражением с показателем степени 3,8. Эта величина практически совпадает с «универсальным» значением показателя степени [5]. Влияние температуры на  $\eta$  исследуемых растворов удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Следует отметить, что энергия активации вязкого течения при различном содержании хлорбензола в растворе практически постоянна и равна 38,3 кДж/моль. С увеличением концентрации хлорбензола в растворах полисульфона их  $\eta$  уменьшается. При описании зависимости  $\eta$  раствора полисульфона в диметилсульфоксиде от концентрации хлорбензола удобно использовать величину  $(1-\varphi)$ , где  $\varphi$  — концентрация хлорбензола в растворе. Тогда эта зависимость аппроксимируется выражением  $\eta \sim (1-\varphi)^b$ , где  $b=3,3$ .

Таким образом, на вязкость раствора полисульфона, полученного поликонденсацией в смеси диметилсульфоксида и хлорбензола, одновременно влияют различные факторы, такие, как температура,  $\bar{M}_n$  образующегося полимера и концентрация хлорбензола в растворе полисульфона. Это влияние можно представить в виде эмпирической формулы:  $\eta = \eta_0 e^{E/RT} M_n^{3,8} (1-\varphi)^{3,3}$ , где  $E$  — энергия активации вязкого течения, равная 38,3 кДж/моль;  $\eta_0 = 2,3 \times 10^{-20}$  Па·с. При этом значение сомножителя, отражающего влияние концентрации хлорбензола, достаточно велико и наличие хлорбензола в реакционной системе может заметно исказить характер изменения вязкостных свойств растворов полисульфона. Например, вязкость технологического раствора в чистом диметилсульфоксиде, равная 100 Па·с, соответствует  $\bar{M}_n$  полисульфона  $41,6 \cdot 10^3$ , тогда как при введении 15% хлорбензола такую же вязкость будет иметь раствор полисульфона с  $\bar{M}_n$ , равной  $48 \cdot 10^3$ . Этим может объясняться неконтролируемое изменение температурно-временных режимов технологического процесса и существенный разброс показателей качества полимера.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что молекулярную массу полисульфона, образующегося в процессе поликонденсации в растворе, можно быстро определить по вязкости технологических растворов (даже при условии изменения состава растворителя).

## Литература

1. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., Химия, 1985.
2. Джонсон У. и др. В сб.: Новые поликонденсационные полимеры. Пер. с англ. М., Мир, 1969, с. 171—194.
3. Куличихин С. Г. и др. В сб.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИТЭхим, вып. 7, 1981, с.
4. Выровский Ю. П. и др. Пласт. массы, 1968, № 9, с. 28.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., Химия, 1977.

УДК 678.748.4:536.21

## Теплопроводность фторопластов

И. А. РОЗОВ, Л. И. ТРУСКОВА, О. К. БЕЛОМУТСКАЯ

В связи с расширением применения фторопластов в технике необходимы сведения об их теплопроводности в широком интервале температур. Однако имеющиеся по этому вопросу данные [1, 2] крайне ограничены, что затрудняет переработку и использование фторопластов.

Представляло интерес исследовать теплопроводность фторопластов разных марок при различной температуре.

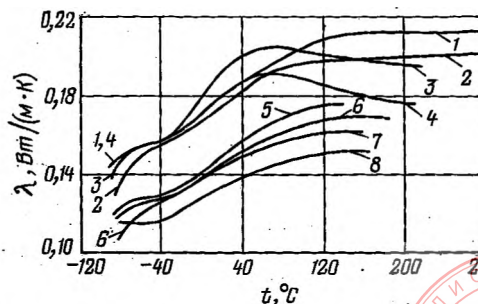
Объектами исследования служили фторопласты марок Ф-50 (ТУ 6-05-041-663—82), Ф-4МБ (ОСТ 6-05-400—78), Ф-10 (ТУ 6-05-041-493—82), Ф-100 (ТУ 6-05-041-750—83), Ф-2М (ТУ 6-05-1781—84), Ф-3 (ГОСТ 13744—76), Ф-3М (ТУ 6-05-1812—77) и Ф-4НА (ТУ 6-05-041-373—82). Степень кристалличности фторопластов Ф-50 и Ф-4МБ составляла 57%, Ф-10 — 30%, Ф-100 — 35%, Ф-2М — 53%, Ф-3 — 56%, Ф-3М — 51%, Ф-4НА — 80%.

Коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) образцов фторопластов измеряли в нестационарном режиме на приборе ИТ- $\lambda$ -400 в интервале температур от  $-90^\circ\text{C}$  до  $150$ — $280^\circ\text{C}$ . Погрешность измерения показателя не превышала  $\pm 10\%$ . Образцы в виде дисков диаметром 15 мм и толщиной 0,6—0,7 мм вырубали из отпрессованных пластин. На контактирующие поверхности образцов и прибора наносили смазку ПФМС-4. Для двух образцов каждого полимера снимали две температурные кривые, которые затем усредняли (рисунок).

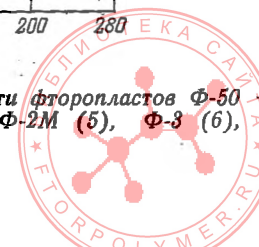
Степень кристалличности фторопластов измеряли методом рентгеновской дифракции на приборе УРС-50 ИМ с использованием медного излучения, фильтрованного никелем.

Температуру стеклования ( $t_g$ ) определяли диэлектрическим методом. При этом за величину  $t_g$  принимали температуру, при которой на кривой зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (при частоте 1 Гц) от температуры появляется максимум, обусловленный сегментальной подвижностью макромолекул полимера [3].

Известно [4], что кристаллические полимеры можно разделить на две группы. У полимеров первой



Зависимость коэффициента теплопроводности фторопластов Ф-50 (1), Ф-4МБ (2), Ф-10 (3), Ф-100 (4), Ф-2М (5), Ф-3 (6), Ф-3М (7) и Ф-4НА (8) от температуры.



группы величина  $\lambda$  снижается с повышением температуры, тогда как у полимеров второй группы она увеличивается с возрастанием температуры вплоть до  $t_c$  полимера, при которой на кривой зависимости  $\lambda$  от температуры наблюдается излом. Абсолютные значения  $\lambda$  полимеров первой группы выше, чем второй.

При низкой температуре величина  $\lambda$  фторопластов мала (см. рисунок) и при  $-80^\circ\text{C}$  она составляет 0,11—0,15 Вт/(м·К). С повышением температуры  $\lambda$  полимеров возрастает (см. рис. 1). Это свидетельствует о том, что все исследуемые фторопласты относятся к полимерам второй группы. Такой характер изменения  $\lambda$  полимеров в зависимости от температуры можно объяснить следующим образом. С повышением температуры  $\lambda$  аморфной фазы полимера возрастает вследствие увеличения теплоемкости, тогда как  $\lambda$  кристаллической фазы снижается по закону  $\lambda \sim 1/T$  (где  $T$  — абсолютная температура), справедливому для кристаллических диэлектриков [4]. Однако у полимеров второй группы в отличие от полимеров первой группы скорость снижения  $\lambda$  кристаллической фазы значительно меньше скорости повышения  $\lambda$  аморфной фазы. В результате этого величина  $\lambda$  частично-кристаллического полимера второй группы увеличивается с возрастанием температуры.

Излом на кривых зависимости  $\lambda$  исследуемых фторопластов от температуры, соответствующий их  $t_c$ , выражен нечетко, вероятно, из-за невысокой точности измерения. Температура, при которой наблюдается этот излом ( $t_{из}$ ), в одних случаях коррелирует с  $t_c$  фторопластов, в других резко отличается от нее (табл. 1).

Для кристаллизующихся полимеров характерно наличие двух релаксационных переходов, связанных с сегментальным тепловым движением [6]. Высокотемпературный переход обусловлен подвижностью части аморфной фазы полимера, ограниченной с двух сторон кристаллическими образованиями, низкотемпературный переход — подвижностью более свободных участков аморфной фазы полимера, например, макроцепей, ограниченных кристаллитами с одной стороны, или макроцепей небольшой длины, не связанных с кристаллитами и (или) адсорбированных на поверхности кристаллических образований.

Поскольку температура «замораживания» сегментального теплового движения в аморфных полимерах соответствует их  $t_c$  для указанных релаксационных переходов в кристаллизующихся полимерах введены понятия «верхней» и «нижней» температуры стеклова-

Таблица 2. Теплопроводность исследованных фторопластов

Марка фторопласта	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	
	экспериментальные данные*	литературные данные
Ф-4МБ	0,18	0,26/0,21
Ф-10	0,19	0,25/—
Ф-100	0,18	0,25/—
Ф-3	0,15	0,2—0,4/0,23

\* При  $20^\circ\text{C}$ .

Примечание. Числитель — данные работы [1], знаменатель — работы [8].

ния [6]. Температура стеклования фторопластов, определенная по излому на кривых зависимости их  $\lambda$  от температуры, является, по-видимому, «верхней» температурой стеклования (см. табл. 1), которая связана с высокотемпературным релаксационным переходом в отличие от «нижней» температуры стеклования [1], обусловленной низкотемпературным релаксационным переходом. Так, величина  $t_{из}$  фторопласта Ф-10 практически совпадает с результатами определения  $t_c$  этого полимера диэлектрическим методом [7]. Установлено [7], что температура  $36^\circ\text{C}$  является «верхней» температурой стеклования полимера. Для фторопласта Ф-4МБ  $t_{из}$  практически совпадает с «верхней» температурой стеклования этого полимера [5], тогда как температура  $-90^\circ\text{C}$  [1], по-видимому, является его «нижней» температурой стеклования. Следует отметить, что  $t_c$  фторопласта Ф-50, равная  $80^\circ\text{C}$ , не коррелирует с его  $t_{из}$ .

Величина  $t_c$ , определенная по кривым зависимости  $\lambda$  от температуры, для фторопласта Ф-2М составляет  $\approx 100^\circ\text{C}$ , для Ф-3 —  $\approx 110^\circ\text{C}$ , для Ф-4НА —  $\approx 110^\circ\text{C}$ .

Изменение  $\lambda$  фторопластов при их  $t_c$  обусловлено, очевидно, разницей в значениях термического коэффициента линейного расширения полимеров до и после стеклования. При температуре выше  $t_c$  величина  $\lambda$  фторопластов Ф-50, Ф-4МБ, Ф-3, Ф-3М и Ф-4НА не изменяется, а фторопластов Ф-10 и Ф-100 достигает максимума и затем несколько снижается. Наличие максимума на кривых зависимости  $\lambda$  фторопластов Ф-10 и Ф-100 от температуры обусловлено, вероятно, их сравнительно небольшой степенью кристалличности, вследствие чего эти кривые аналогичны кривым для аморфных полимеров [4].

У всех исследованных фторопластов величина  $\lambda$  при повышенной температуре значительно больше, чем при низкой температуре, и при  $160^\circ\text{C}$  она колеблется в диапазоне от 0,15 Вт/(м·К) для Ф-4НА до 0,21 Вт/(м·К) для Ф-50. Минимальную величину  $\lambda$ , равную 0,13 Вт/(м·К) при комнатной температуре, имеет фторопласт Ф-4НА, несмотря на то что его степень кристалличности выше, чем других полимеров. У фторопластов Ф-3М, Ф-3 и Ф-2М  $\lambda$  при комнатной температуре составляет 0,15 Вт/(м·К). Эти полимеры обладают высокой степенью кристалличности, поэтому их величина  $\lambda$  могла бы быть выше, чем у Ф-10 и Ф-100 с существенно меньшей степенью кристалличности. Однако из всех исследованных полимеров максимальное значение  $\lambda$  в интервале  $0-80^\circ\text{C}$  имеет фторопласт Ф-10. При комнатной температуре  $\lambda$  этого полимера достигает 0,19 Вт/(м·К). У Ф-100 этот показатель

Таблица 1. Температурные характеристики фторопластов

Марка фторопласта	$t_{из}, ^\circ\text{C}$	$t_c, ^\circ\text{C}$	
		определенная диэлектрическим методом	по литературным данным
Ф-10	35—40	36	—
Ф-100	50—55	50	—
Ф-4МБ	80—100	100	—90/≈100
Ф-3	110	—	50/≈100: ≈50
Ф-2М	100	—	—
Ф-4НА	110	—	—150/—
Ф-50	120—130	80	—

Примечание. Числитель — данные работы [1], знаменатель — работы [5].



также выше, чем у Ф-3М, Ф-3 и Ф-2М. При температуре выше 120°C  $\lambda$  фторопласта Ф-50 составляет 0,21 Вт/(м·К), а фторопласта Ф-4МБ — 0,20 Вт/(м·К). По абсолютной величине  $\lambda$  фторопласты Ф-50, Ф-4МБ, Ф-10 и Ф-100 превосходят Ф-2М, Ф-3, Ф-3М и Ф-4НА (см. рисунок).

Значения  $\lambda$  фторопластов, полученные в результате проведенного исследования, несколько отличаются от литературных данных (табл. 2), вероятно, вследствие различной температуры испытания и степени кристалличности образцов.

Теплопроводность частично-кристаллических полимеров зависит также от степени дефектности и размеров кристаллических образований, подвижности аморфных участков, параметров надмолекулярной структуры в целом и молекулярной массы полимеров [9], которые могут быть различными у образцов, изготовленных из разных партий полимера и имеющих разную предысторию. В связи с этим результаты измерения теплопроводности полимеров, полученные разными исследователями, могут несколько различаться.

Авторы благодарят А. М. Лобанова и Л. Л. Сульженко за обсуждение результатов экспериментов.

#### Литература

1. Фторопласты, Каталог. Черкассы, НИИТЭхим, 1983.
2. Розов И. А., Сарминская Т. Н. Пласт. массы, 1985, № 11, с. 31.
3. Электрические свойства полимеров. Под ред. Б. И. Сажина. Л., Химия, 1977.
4. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., Химия, 1982.
5. Фторполимеры. Под ред. Л. А. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнууняца. М., Мир, 1975.
6. Boyer R. F. Brit. Polymer J., 1982, v. 14, No 4, p. 163.
7. Трускова Л. И. и др. Высокомолекулярное соединение, 1986, т. А28, № 7, с. 1485.
8. Панишин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л., Химия, 1978.
9. Пивень А. Н., Гречаная Н. А., Чернобыльский И. И. Теплофизические свойства полимерных материалов. Справочник. Киев, Вища школа, 1976.

УДК 678.686.043.01:543

## Состав летучих компонентов

### в эпоксидных смолах и отвердителях

Г. И. АНДРЕЙЧИКОВА, А. П. АНДРЕЕВ,  
М. К. ПАКТЕР

Способность эпоксидных композиций быстро отверждаться без выделения побочных продуктов обеспечивает их широкое практическое применение. Вместе с тем промышленные эпоксидные смолы и отвердители содержат значительное количество летучих веществ [1], что повышает их токсичность. Условия определения содержания летучих веществ ( $V_{\lambda}$ ) приводятся в нормативно-технической документации, но во всех случаях дается их общее содержание, а не состав (ГОСТ 22456—77). Однако именно составом определяется равновесное парциальное давление, создаваемое летучими примесями при получении эпоксиполимеров и, следовательно, их пористость [2], а также токсикологические характеристики эпоксид-

ных смол, отвердителей, композиций и эпоксиполимеров.

Представляло интерес исследовать состав летучих компонентов эпоксидных смол и отвердителей методами хроматографии и масс-спектрометрии.

Удаление и концентрирование летучих веществ осуществляли следующим образом: 5 г образца помещали в пробирку диаметром 18 мм и длиной 100 мм, которую с помощью ловушки с жидким азотом присоединяли к вакуумному насосу и в течение 1 мин откачивали воздух (остаточное давление — 6,5 Па). Затем пробирку переносили в печь и при 100—120°C откачивали воздух еще 5—7 мин, концентрируя летучие компоненты в ловушке при температуре жидкого азота. Состав летучих компонентов изучали на масс-спектрометре МХ-1320, оснащенный хроматографом «Биохром» (капиллярная колонка с неподвижной фазой ПЭГ-100).

При анализе состава летучих использовали хроматографическую систему ввода пробы (0,3 мкл). При достижении максимума хроматографических пиков снимали масс-спектры летучих веществ и компоненты идентифицировали по каталогам [3—5].

Содержание летучих определяли с использованием системы ввода проб СВП-3. Микропробирку диаметром 6 мм и длиной 70 мм с навеской вещества 5—10 мг присоединяли к входному штуцеру системы ввода проб, замораживали жидким азотом и откачивали воздух. При нагревании пробы при 100°C в течение 5 мин летучие примеси испарялись в баллон напуска. После этого снимали их масс-спектры. Масс-спектры каждого летучего вещества записывали по 3 раза. При анализе содержания летучих учитывали фон прибора.

Содержание летучего вещества (в %) определяли по преобразованному уравнению [3, 6]:  $C = (0,636 \cdot H \cdot M) / (V \cdot h_{ст} \cdot m)$ , где  $H$  — высота аналитического пика на масс-спектре, мм;  $M$  — молекулярная масса летучего вещества;  $V$  — коэффициент относительной чувствительности;  $h_{ст}$  — абсолютная чувствительность прибора по стандартному веществу;  $m$  — навеска пробы, мг. Среднеквадратичная относительная ошибка определения содержания летучих компонентов в эпоксидных смолах масс-спектрометрическим методом составляет около 10%, чувствительность определения —  $5 \cdot 10^{-4}$  % (по массе вещества). По результатам масс-спектрометрического анализа можно идентифицировать основные летучие компоненты (числитель — массовое число, знаменатель — относительная интенсивность соответствующего ему пика; %): эпихлоргидрин — 57/100; 27/39,2; 29/31,4; 49/25,4; 31/22,1; 62/17,6; 28/15,9; глицидол — 44/100; 43/89,3; 31/58,7; 18/43,6; 29/42,4; 15/28; 27/21,5; толуол — 97/100; 92/77; 39/18; 65/12,9; 59/9,6; 90/8,9; 63/8,8; фенол — 94/100; 66/27,6; 39/27,5; 65/22,3; 40/13,2; 95/10,9; 38/10,2; 55/8,4; хлористый аллил — 41/100; 39/61,9; 76/42,4; 40/14,4; 78/13,7; 38/12,4; 37/10,5; 15/7,2; 27/6,1; бутанол — 31/100; 56/80; 41/60; 27/50; 42/31; 29/30; 28/16; 39/15; циклогексадиен — 79/100; 80/77,9; 77/62,1; 78/63,9; 39/31,3; 51/28,5; 52/24; 50/20,6; 27/18; 38/9; тетрагидробензальдегид — 79/100; 110/78; 81/75; 92/34; 41/33; 77/26; 67/26; 39/25; винилциклогексен — 54/100; 79/74; 39/43; 80/43; 66/30; 67/30; 41/24; 77/24; 93/24; оксид винилциклогексена — 79/100; 91/90; 67/82; 39/81; 41/81; 54/70; 80/69; 55/65; 78/60; 77/57; этилендиамин — 30/100; 18/12,6; 42/6,2; 43/5,3; 27/4,7; 29/4,3; 44/4,3; 17/3,6; 15/3,6; этиламин — 30/100; 28/31,7; 44/20,1; 45/18,9; 27/13,4; 15/10,3; 43/9,0; 29/7,5; метил- и диметиламины — 44/100; 28/66; 45/51; 15/20; 42/18; 43/14; 30/12; анилин — 93/100; 66/33,4; 65/18,3; 39/17,8; 92/10,6; 46/8,8; 28/8,8; 94/6,7.

Установлено, что на состав летучих компонентов в эпоксидных смолах, различающихся способом получения (табл. 1 и 2), влияют технологические факторы. Эпоксиноволаки, глицидиловые производные ами-