

УДК 541.64 : 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМ  
ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕН – ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА**

*Адамова Л. В., Тагер А. А., Карпова Н. Д., Неруш Н. Т.,  
Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Булгакова И. А.*

По концентрационной зависимости свободной энергии смешения полигетероариленов и эпоксидных смол оценена термодинамическая совместимость компонентов и термодинамическая устойчивость образующихся смесей. Установлено, что компоненты большинства систем термодинамически совместимы, и образующиеся системы термодинамически устойчивы. Показана роль химического строения смешиваемых компонентов в их термодинамической совместимости: наибольшая совместимость наблюдается в тех случаях, когда в молекулах компонентов содержатся близкие по химическому строению группировки, которые одновременно обеспечивают сильное энергетическое взаимодействие и возможность образования совместных структур.

Эпоксидные смолы (ЭС), обладающие ценным комплексом свойств, получили распространение в различных областях техники. Однако их существенным недостатком является низкая теплостойкость, которую можно повысить путем их модификации теплостойкими и термостойкими полимерами, в частности полигетероариленами [1, 2]. При температурах ниже 100° химического взаимодействия между ЭС и полигетероариленами не наблюдается [3, 4] и образуются их смеси. При этом возникают вопросы термодинамической устойчивости этих смесей и термодинамической совместимости компонентов.

В настоящей работе исследовано влияние химического строения эпоксидных смол и полигетероариленов (ПГА) на термодинамическую устойчивость смесей и термодинамическую совместимость компонентов, о которых судили по концентрационной зависимости свободной энергии смешения, определенной по методу, предложенному Тагер с сотр. [5–7].

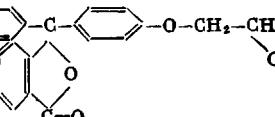
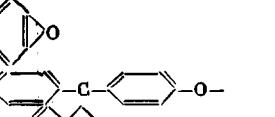
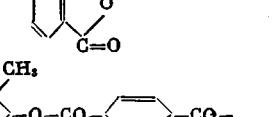
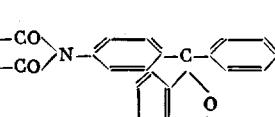
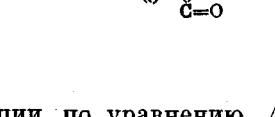
В качестве объектов исследования были взяты три эпоксидные смолы и четыре полигетероарилена, формулы которых приведены в табл. 1.

Пленки полимеров и их смесей заданного состава получали из 5%-ных растворов в тетрахлорэтане. В зависимости от природы смешиваемых компонентов и их соотношения пленки были либо прозрачными, либо мутными (табл. 2).

Изучали изотермическую сорбцию паров хлороформа на полимерах и их смесях при 25°, применяя для этой цели весовой метод сорбции и используя спирали с чувствительностью 0,2–0,5 мм/мг. Типичный вид изотерм сорбции приведен на рис. 1. Аналогичный вид имеют изотермы сорбции и для других исследованных систем. Изотермы хлороформа на полигетероариленах имеют S-образный вид с выпуклым начальным участком в области малых относительных давлений пара, что характерно для рыхлоупакованных полимеров [8]. Изотермы сорбции на образцах ЭС имеют форму вогнутых кривых, что наблюдается для полимеров, находящихся

в эластическом или текучем состояниях [8], и обусловлено возможностью обмена местами молекул сорбата со звенями гибких цепей. Вогнутые изотермы наблюдаются и для смесей ПГА с ЭС, что является следствием пластифицирующего действия последних.

Таблица 1  
Исследованные полимеры

Полимер	Химическая формула звена полимера	$M ([\eta], \text{в тетрахлорэтане при } 25^\circ, \text{ д.л./г})$
ЭД-20	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\left[-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\right]_n-\text{O}-$ $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ (Ar — остаток дифенилолпропана)	450
ЭСФ	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	430
УП-612	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	250
Ф-1	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	$95 \cdot 10^4$
ДМ-1	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	(1,20)
ПОД-1	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	(0,70)
ПОИ-1	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CO})-\text{CH}_2-\text{O}-$  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	(0,60)

На основании изотерм сорбции по уравнению  $\Delta\mu_i = (1/M_i)RT \ln p/p_i$  рассчитывали разности химических потенциалов растворителя  $\Delta\mu_1$ , по уравнению Гиббса-Дюгема — разности химических потенциалов полимерной компоненты  $\Delta\mu_2$  и по уравнению  $\Delta g^m = \omega_1\Delta\mu_1 + \omega_2\Delta\mu_2$  — среднюю свободную энергию смешения каждого компонента с хлороформом. Концентрационная зависимость  $\Delta g^m$  для системы Ф-1 — ЭД-20 представлена на рис. 2. Для остальных систем кривые имели аналогичный вид. По кривым графически находили величины свободных энергий смешения 1 г полигетероарилена  $\Delta G_I$ , эпоксидной смолы  $\Delta G_{II}$  и их смесей  $\Delta G_{III}$  с хлороформом. Эти значения подставляли в уравнение (1)

$$-\Delta g_x = -\Delta G_{III} - (\omega_1\Delta G_I + \omega_2\Delta G_{II}), \quad (1)$$

где  $\Delta g_x$  — средняя свободная энергия смешения полимеров,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  — весовые доли полимеров в композиции [7].

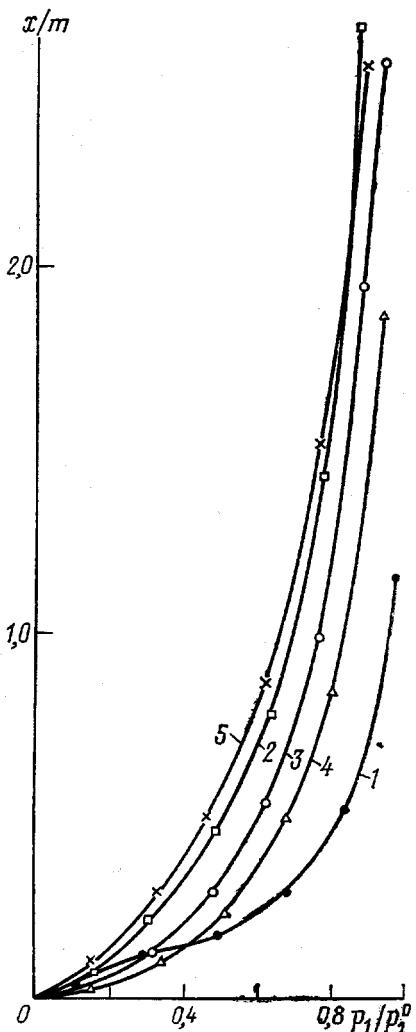


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции паров хлороформа смесями Ф-1 и ЭД-20. Весовое соотношение Ф-1:ЭД-20=1:0 (1), 1:3 (2), 1:1 (3), 3:1 (4), 0:1 (5)

Рис. 2. Зависимость средней свободной энергии смешения  $\Delta g''$  от состава растворов Ф-1, ЭД-20 и их смесей в хлороформе:

1 — Ф-1; 2—4 — Ф-1+ЭД-20 (Ф-1:ЭД-20=3:1 (2), 1:1 (3), 1:3 (4)), 5 — ЭД-20

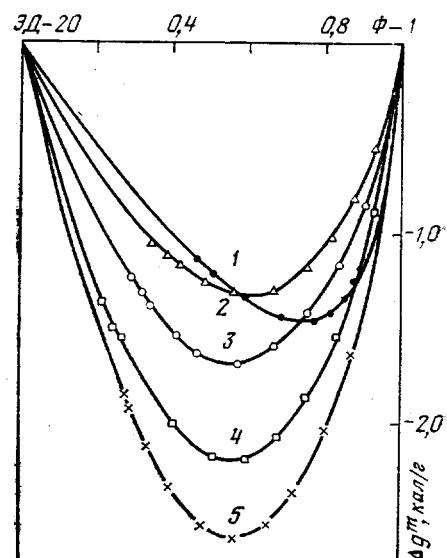


Рис. 2

На рис. 3 приведены зависимости средних свободных энергий смешения от состава полимерных композиций. Как видно, для большинства систем кривые зависимости  $\Delta g_x$  от состава смеси лежат в отрицательной области и выпуклы книзу ( $\Delta g_x < 0$ ;  $\partial^2 g_x / \partial \omega_2^2 > 0$ ). Это означает, что компоненты самопроизвольно смешиваются, т. е. они термодинамически совместимы, и образующиеся системы термодинамически устойчивы. Исключение составляют смеси полиоксасиазола ПОД-1 с двумя эпоксидными смолами, для которых при большом содержании ЭС кривые выпуклы кверху ( $\Delta g_x > 0$ ;  $\partial^2 g_x / \partial \omega_2^2 < 0$ ).

Термодинамическая совместимость всех изученных ПГА с ЭС обусловлена двумя причинами: малой молекулярной массой последних (известно, что олигомеры, как правило, хорошо совмещаются с полимерами другой химической природы [9]) и сильным энергетическим взаимодействием между функциональными группами компонентов изученных систем.

Представленные данные наглядно показывают, какова роль химического строения смешиваемых компонентов в их термодинамической совместимости. Так, все ПГА, имеющие в составе молекулы фталидные циклы,

хорошо смешиваются с эпоксидной смолой, в молекуле которой также содержатся фталидные группировки (ЭСФ). При этом на термодинамическое сродство оказывает влияние остатальная часть молекулы ПГА. Так, при переходе от полиарилата Ф-1 к полиоксадиазолу ПОД-1 и полииимиду ПОИ-1 их сродство к ЭСФ ухудшается (рис. 3, а).

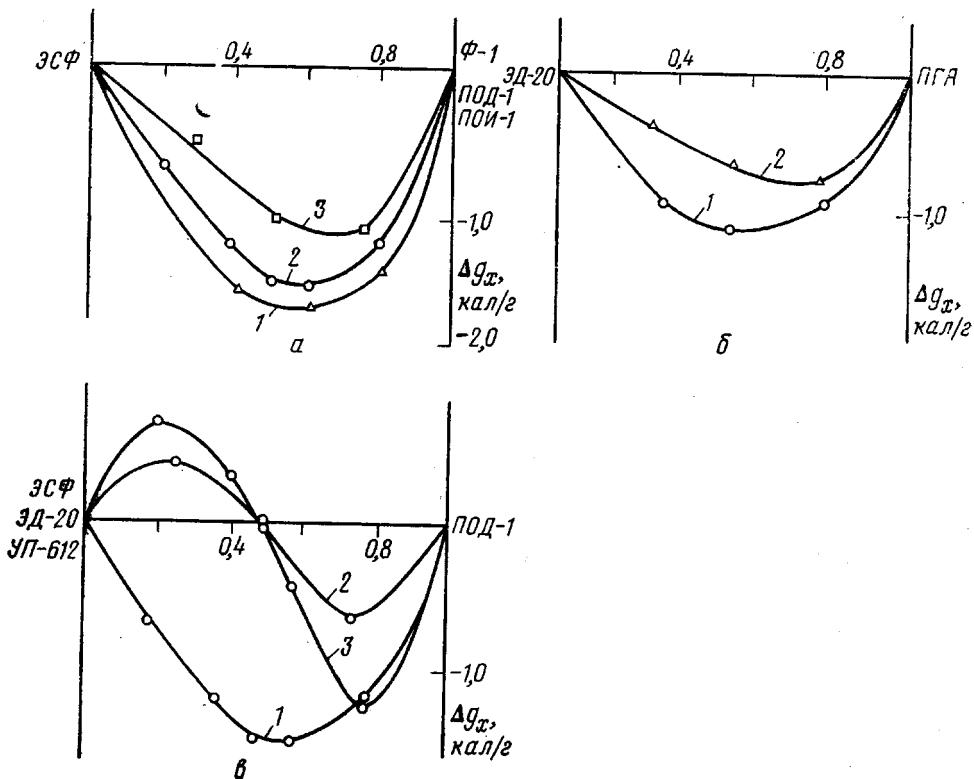


Рис. 3. Зависимость средней свободной энергии смешения полимеров от состава полимерной композиции для систем:  
 а: 1 — Ф-1+ЭСФ; 2 — ПОД-1+ЭСФ; 3 — ПОИ-1+ЭСФ; б: 1 — ДМ-1+ЭД-20; 2 — Ф-1+ЭД-20;  
 в: 1 — ПОД-1+ЭСФ; 2 — ПОД-1+ЭД-20; 3 — ПОД-1+УП-612

Эпоксидная смола ЭД-20, содержащая изопропилиденовую группировку, имеет большее сродство к полиарилату ДМ-1, также содержащему изопропилиденовую группу, чем к полиарилату Ф-1, содержащему фталидный цикл (рис. 3, б).

Роль химического строения компонентов также следует из рис. 3, в, на котором представлены зависимости  $\Delta g_x = f(\omega_2)$  для полиоксадиазола ПОД-1 с тремя различными эпоксидными смолами. Наиболее отрицательное значение  $\Delta g_x$  наблюдается для системы ПОД-1+ЭСФ, т. е. в том случае, когда в молекулах обоих компонентов содержатся фталидные циклы. Хуже смешивается с ПОД-1 смола, содержащая изопропилиденовую группу (ЭД-20), и еще меньшее сродство ПОД-1 имеет к циклоалифатической смоле УП-612. При большом содержании этих смол в композиции термодинамическая совместимость отсутствует.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что наибольшая совместимость полимеров с олигомерами наблюдается в тех случаях, когда в молекулах компонентов содержатся близкие по химическому строению группировки.

Таблица 2

**Пленки смесей полигетероариленов и эпоксидных смол,  
полученные из растворов в тетрахлорэтане**

Система	Весовое соотношение компонентов	Внешний вид пленок
<b>Ф-1+ЭД-20</b>	1:3	Прозрачные
	1:1	»
	3:1	»
<b>Ф-1+ЭСФ</b>	8:2	»
	6:4	»
	4:6	»
	2:8	»
<b>ПМ-1+ЭД-20</b>	1:3	»
	1:1	»
	3:1	»
<b>ПОД-1+ЭСФ</b>	8:2	»
	6:4	»
	5:5	»
	4:6	»
	2:8	»
<b>ПОД-1+ЭД-20</b>	1:3	Мутные
	1:1	»
	3:1	Прозрачные
<b>ПОД-1+УП-612</b>	8:2	»
	6:4	»
	5:5	Мутные
	4:6	»
	2:8	»
<b>ПОИ-1+ЭСФ</b>	1:3	Прозрачные
	1:1	»
	3:1	»

Авторы благодарят Д. Р. Тур за предоставление образца поли-1,3,4-оксациазола.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
9 II 1978

**ЛИТЕРАТУРА**

- Л. Н. Белкина, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, Вопросы радиоэлектроники, серия общетехническая, вып. 12, 1975, стр. 120.
- Л. Н. Белкина, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, Вопросы радиоэлектроники, серия общетехническая, вып. 12, 1975, стр. 127.
- Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин и др., Высокомолек. соед., Б16, 718, 1974.
- L. I. Komarova, J. A. Bulgakova, S. N. Salazkin, Polymer Letters, 14, 179, 1976.
- А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А14, 2690, 1972.
- А. А. Тагер, T. I. Tsholokovich, J. S. Bessonov, Europ. Polymer J., 7, 321, 1974.
- А. А. Тагер, Т. И. Шолохович и др., Высокомолек. соед., А17, 2766, 1975.
- А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, Успехи химии, 47, 152, 1978.
- В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина и др., Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.

**THERMODYNAMIC STABILITY OF THE SYSTEMS:  
POLYHETEROARYLENE—EPOXY RESIN**

*Adamova L.V., Tager A.A., Karpova N.D.,  
Nerush N.T., Salazkin S.N., Vygodsky Ya.S., Bulgakova I.A.*

**Суммарный**

According to the concentration dependence of the free energy of mixing polyheteroarylenes and epoxy resins, the thermodynamic compatibility of components and the thermodynamic stability of the resulting mixtures are estimated. It is found that the components of the majority of systems are thermodynamically compatible and the forming systems are thermodynamically stable. The role of the chemical structure of the mixing components in their thermodynamic compatibility is shown: the most compatibility is observed in those cases when in the component molecules are groups similar in the chemical structure, which simultaneously provide for strong energy interaction and a possibility of the formation of compatible structures.