

УДК 541.64:536.7

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОЛИГОМЕРНЫХ КАУЧУКОВ
НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ
СИСТЕМАХ**

*Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Чалых А.Е.
Авдеев Н.Н., Розенберг Б.А.*

Исследовано фазовое состояние систем, состоящих из эпоксидной смолы ЭД-20 и олигомерных каучуков. Показано, что введение полярных групп в молекулу олигобутадиена улучшает его совместимость с эпоксидным компонентом. Результаты эксперимента могут быть описаны в рамках теории Флори-Хаггинса. Рассчитаны верхние критические температуры растворения в изученных системах. Обнаружено аномальное поведение олигобутадиенов, содержащих функциональные группы с ярко выраженной способностью к ассоциации.

Постановка настоящего исследования связана с изучением закономерностей процессов модифицирования эпоксидных полимеров каучуками [1]. Количественная оценка совместимости модифицирующего компонента с полимерной матрицей на разных этапах формирования пространственной сетки дает знание фазовой структуры композиционного материала, во многом определяющей его свойства. Чтобы количественно оценить взаимную растворимость компонентов системы, необходимо знать диаграмму фазового состояния этой системы. Однако в литературе отсутствуют данные о фазовом состоянии в системе эпоксидная смола — олигомерный каучук. Цель настоящей работы — изучение фазового равновесия в бинарных системах, состоящих из дианового эпоксидного олигомера ЭД-20 и олигомерных каучуков, отличающихся природой основной цепи и концевых функциональных групп.

Объекты исследования представлены в табл. 1. Для изучения фазового равновесия был использован интерференционный микрометод, позволяющий фиксировать кривые распределения концентрации компонентов в зоне взаиморастворения [2]. Типичные интерферограммы и кривые распределения концентрации показаны на рис. 1. Можно видеть, что в частично совместимых системах в зоне взаимодиффузии имеет место фазовая граница раздела, отделяющая насыщенные растворы компонентов друг в друге. О совместимости судили по равновесным концентрациям, устанавливающимся по обе стороны от фазовой границы. Измерения проводили в интервале температур 10—170°.

Диаграммы фазового состояния для большинства исследованных систем представлены на рис. 2. По характеру температурной зависимости растворимости компонентов видно, что изученные системы характеризуются верхней критической температурой растворения (ВКТР), однако для подавляющего числа систем в исследованном диапазоне температур ВКТР не достигается. Их оценка в рамках теории Флори — Хаггинса показала (табл. 2), что ВКТР больше температуры разложения каучуков. Бинодали эпоксидно-каучуковых систем асимметричны, и концентрационное положение ВКТР смешено в область компонента с меньшей молекулярной массой, т. е. эпоксидной смолы.

Таблица 1

Объекты исследования

Олигомеры	Обозначение	M_n	M_w/M_n	d_4^{25} , г/см ³	n_D^{100}
Эпоксидный олигомер	ЭД-20	400		1,165	1,5425
Полибутадиен	ПБ	25 000 (M_w)		0,910	1,4837
Олигобутадиен с концевыми ОН-группами	ОБ-КГГ	2200	1,3	0,910	1,4854
	»	3100	1,3	0,910	1,4853
	»	4240	1,3	0,910	1,4853
Олигобутадиен с концевыми СООН-группами	ОБ-ККГ	3100	1,3	0,910	1,4855
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	СКН-8	3100	1,3	0,926	1,4890
с концевыми СООН-группами	СКН-14	3100	1,3	0,937	1,4895
Блок-сополимер бутадиена с изопреном (4 : 1)	СКН-40	1500	1,3	0,986	1,4897
с концевыми ОН-группами	ПДИ-1	3500	1,3	0,910	1,4920
Блок-сополимер бутадиена с изо- преном (4 : 1) с концевыми уре- танэпоксидными группами	ПДИ-ЗА	3500	1,3	0,940	1,4929

Значительное влияние на протяженность области фазового расслоения и положение бинодали оказывают состав и строение цепи олигобутадиена (ОБ), природа концевых и сополимерных звеньев. Так, увеличение полярности олигомера введением функциональных групп (нитрильных, эпоксидных, карбоксильных, гидроксильных) независимо от их положения в цепи приводит, как правило, к расширению области гомогенного смешения. При этом (рис. 2, а) эффективность концевых карбоксильных групп выше, чем гидроксильных. Следует отметить обращение хода кривых растворимости в области $T < 100^\circ$. Наличие в составе цепи карбоксил-содержащего ОБ сополимерных звеньев акрилонитрила также приводит к увеличению области растворимости и понижению ВКТР: для СКН-8 ВКТР составляет 71° , а для СКН-14 и СКН-40 полное совмещение наступает уже при комнатной температуре. Введение изопреновых блоков в состав ОБ резко уменьшает пределы растворимости последнего в ЭД-20. Изменение же полярности блок-сополимера за счет концевой уретанэпоксидной группы (ПДИ-ЗА), так же как в вышеописанном случае с ОБ, способствует более глубокому совмещению с эпоксидным компонентом.

По уравнению [3]

$$\chi_{1,2} = \frac{\left[\ln \varphi_1' + \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_2' \right] - \left[\ln \varphi_1'' + \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_2'' \right]}{x_1 [(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2]}, \quad (1)$$

(φ_1 и φ_2 — объемные доли ЭД-20 и олигомерного каучука соответственно, V_1 и V_2 — их мольные объемы, x_1 — степень полимеризации эпоксидного олигомера, $\chi_{1,2}$ — параметр взаимодействия Хаггинса; штрихами обозначены символы, соответствующие находящимся в равновесии фазам) были рассчитаны $\chi_{1,2}$ эпоксидной смолы с олигомерными каучуками. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Можно видеть, что для всех изученных систем в исследованной области температур параметр взаимодействия линейно связан с $1/T$. Согласно [4], параметр $\chi_{1,2}$ представляет собой

$$\chi_{1,2} = \chi_H + \chi_S, \quad (2)$$

где χ_H и χ_S — энталпийная и энтропийная составляющие параметра Хаггинса. Энталпийная составляющая связана с параметрами растворимости следующим соотношением:

$$\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (3)$$

где δ_1 и δ_2 — параметры растворимости эпоксидного олигомера ($9,9 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$ [5]) и олигомерного каучука соответственно. Величины

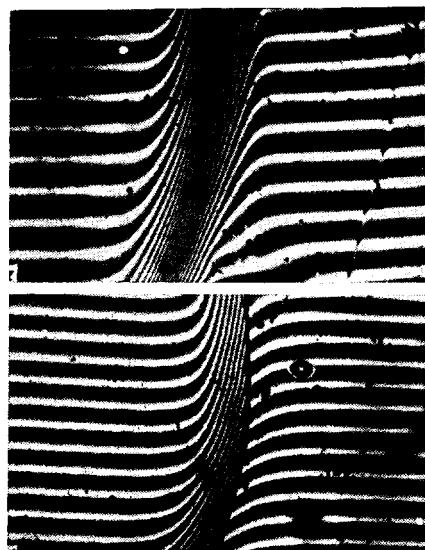
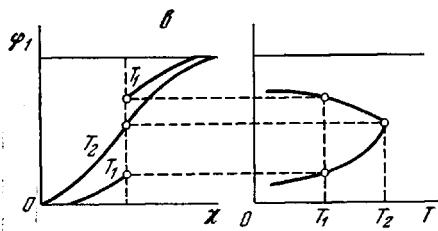


Рис. 1. Интерферограммы и построение фазовой диаграммы по кривым распределения концентраций компонентов в зоне взаиморастворения:

a — полное совмещение компонентов; *б* — частичное; *в* — построение фазовой диаграммы по кривым распределения концентраций



χ_H и $(\delta_1 - \delta_2)$ были рассчитаны из температурной зависимости $\chi_{1,2}$ по тангенсу угла наклона прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат (рис. 3). Результаты расчетов представлены в табл. 2. Там же представлены значения δ_2 , определенные по теории групповых вкладов [6]. Видно, что сравниваемые величины удовлетворительно совпадают. Исключение составляет карбоксилсодержащий ОБ, что, по-видимому, связано с сильными специфическими взаимодействиями. Таким образом, исследуемые системы удовлетворительно описываются в рамках теории Флори — Хаггинса.

Температурная зависимость параметра Хаггинса позволяет сопоставить роль энталпийного и энтропийного вкладов в ходе смешения полимеров.

Таблица 2
Термодинамические параметры * олигомерных каучуков

Каучук **	$\chi_{1,2}^{50^\circ}$	χ_S	$\chi_H^{50^\circ}$	$\delta_2^{\text{эксп.}}$ (кал/см ³) ^{1/2}	$\delta_2^{\text{расч.}}$ (кал/см ³) ^{1/2}	$\theta, ^\circ\text{K}$	$T_K(\text{ВКTP})$ $^\circ\text{K}$
ПБ	2,22	-0,96	3,18	7,5	7,6	700	680
ОБ-КГГ ($M_n=2200$)	1,48	-0,56	2,04	7,9	7,8	620	540
ОБ-КГГ ($M_n=3100$)	1,46	-0,50	1,96	8,0	7,7	640	560
ОБ-КГГ ($M_n=4240$)	1,49	-0,42	1,91	8,0	7,7	660	580
ОБ-ККГ	1,82	-2,35	4,17	7,1	8,1	470	450
ПДИ-1	1,86	-0,64	2,50	7,8	7,9	690	610
ПДИ-ЗА	1,52	-0,52	2,04	8,0	8,3	640	560
СКН-8	0,75	-0,10	0,85	8,6	8,4	430	350

* Относительная ошибка определения параметров не превышает 5%.

** В качестве растворителя для каучуков применяли эпоксидную смолу ЭД-20.

Наличие ВКТР, а также положительные значения χ_n (табл. 2) указывают на эндотермический характер протекания процесса. Взаимная растворимость при этом может быть обусловлена только положительным изменением энтропии смешения, о чем свидетельствуют отрицательные значения χ_s .

Нами предпринята попытка рассчитать ВКТР в эпоксидно-каучуковых системах. Известно [7], что в θ -точке, определяемой как критическая температура растворения для полимера бесконечно большой молекулярной массы, параметр Хаггинса принимает значение, равное $1/2$. Это

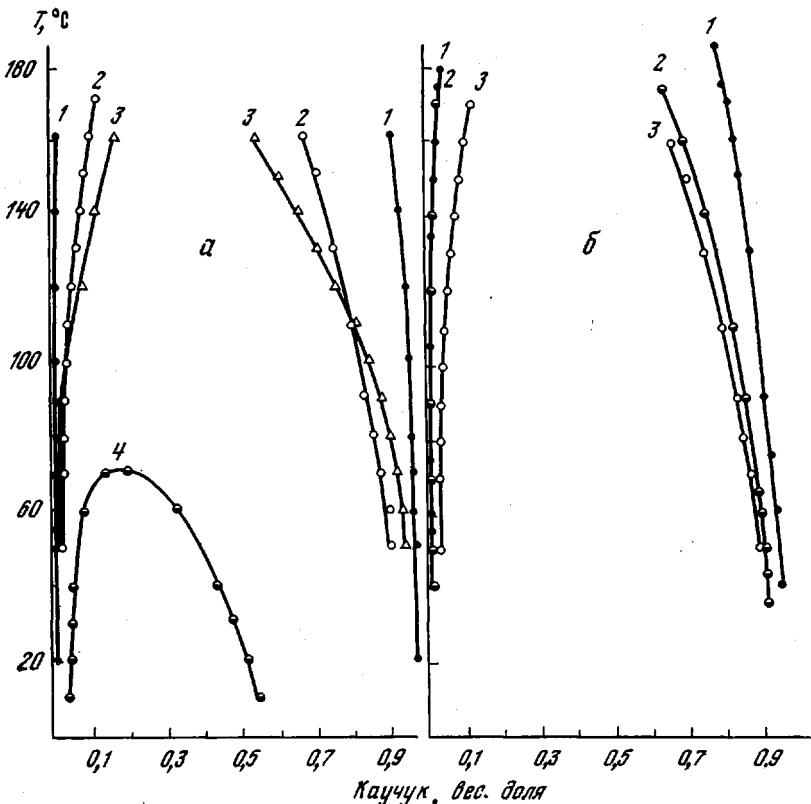


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния систем ЭД-20 – каучук: а: 1 – ПБ; 2 – ОБ-КГГ; 3 – ОБ-ККГ; 4 – СКН-8; б: 1 – ПДИ-1; 2 – ПДИ-3А; 3 – ОБ-КГГ

положение было использовано для оценки θ -температур в исследуемых системах: за θ -температуру принимали температуру, найденную графической экстраполяцией $\chi_{1,2}$ до значения $1/2$ (рис. 3). Полученные θ -температуры представлены в табл. 2. ВКТР для исследуемых систем определяли по известному соотношению Шульца и Флори [7].

$$\frac{1}{T_k} = \frac{1}{\theta} \left[1 + \frac{1}{\Psi_1} \left(\frac{1}{x^{1/2}} - \frac{1}{2x} \right) \right], \quad (4)$$

где T_k – ВКТР, θ – Флори-температура, $\Psi_1 = 1 - \chi_s$ – энтропийная константа, x – степень полимеризации олигомерного каучука. Сопоставление рассчитанного значения ВКТР для системы ЭД-20 и СКН-8 с экспериментально найденным значением показывает удовлетворительное совпадение: 350 и 340°К соответственно. По нашему мнению, использованный метод является достаточно надежным для оценки ВКТР в тех случаях, когда экспериментально могут быть определены лишь участки бинодалей.

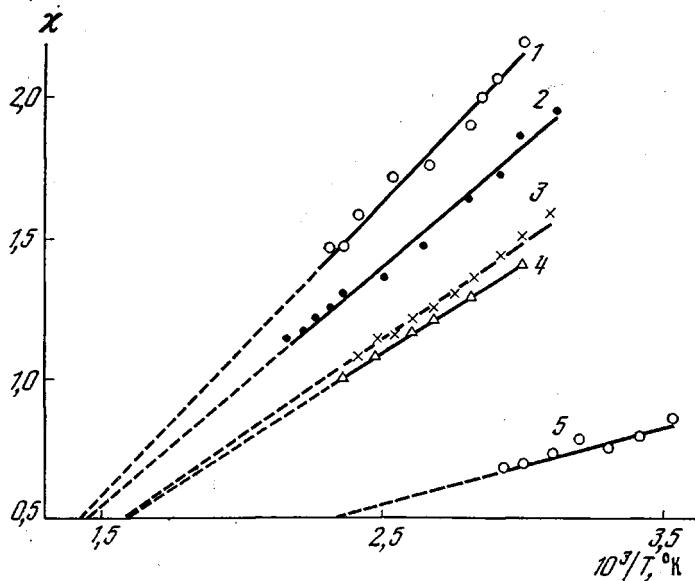


Рис. 3. Температурная зависимость параметра взаимодействия $\chi_{1,2}$: 1 - ПБ; 2 - ПДИ-1; 3 - ПДИ-3А; 4 - ОБ-КГГ; 5 - СКН-8

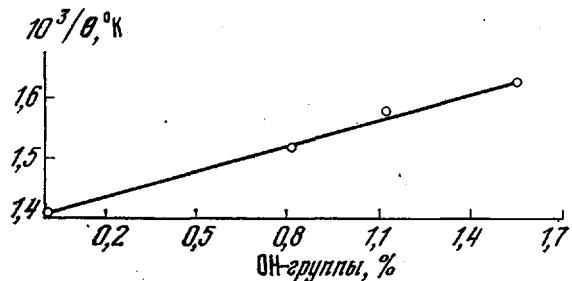


Рис. 4. Зависимость θ -температуры от содержания гидроксильных групп в олигобутадиеновых каучуках

Из анализа приведенных в табл. 2 значений θ и ВКТР следует, что указанные величины закономерно уменьшаются с увеличением параметра растворимости каучукового компонента, т. е. с приближением его значения к параметру растворимости для эпоксида.

Следует отметить, что θ -точки, рассчитанные для ОБ различных молекулярных масс с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами, различны. В то же время $1/\theta$ коррелирует с содержанием гидроксильных групп олигомерного каучука и в пределе при нулевом содержании полярных групп совпадает со значением $1/\theta$ для высокомолекулярного полибутадиена (рис. 4). Из этих результатов следует, что с увеличением содержания полярных групп в ОБ понижаются критические температуры растворения каучуков в эпоксидном олигомере. Можно ожидать, что для карбоксильных групп будет наблюдаться аналогичная зависимость, но с иным углом наклона. Обращает на себя внимание высокое отрицательное значение энтропийной составляющей параметра Хаггинса для карбоксилсодержащего ОБ, характеризующее некомбинаториальный вклад в энтропию смешения. Высокое значение энтропийного фактора может быть обусловлено сильно выраженной исходной ассоциацией молекул каучука. В пользу такого объяснения свидетельствует

и обращение бинодалей гидроксил- и карбоксилсодержащего ОБ в области температур $\sim 100^\circ$ (рис. 2, а). Ниже этой температуры процесс растворения карбоксилсодержащего ОБ затруднен, по-видимому, из-за наличия ассоциатов.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, Доклад на I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, т. II, Черноголовка, 1977, стр. 401.
2. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A17, 2603, 1975.
3. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Голда, «Химия», 1974, стр. 13.
4. Энциклопедия полимеров, т. 3, «Советская энциклопедия», 1977, стр. 286.
5. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 1043.
6. Д. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 135.
7. Сб. Успехи химии и физики полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Химия», 1970, стр. 93.

THE EFFECT OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF OLIGOMERIC RUBBERS ON THE PHASE EQUILIBRIUM IN EPOXY-RUBBER SYSTEMS

Roginskaya G. F., Volkov V. P., Chalykh A. E., Avdeev N. N.,
Rozenberg B. A.

Summary

The phase state of the systems consisting of a ED-20 grade epoxy resin and oligomeric rubbers is investigated. It is shown that the introduction of polar groups into a oligobutadiene molecule improves its compatibility with the epoxy component. Experimental results can be described within the framework of the Flory — Huggins theory. The upper critical temperatures of dissolution are calculated in the systems investigated. The anomalous behavior of oligobutadienes containing functional groups with clearly revealed ability to association is found out.
