

УДК 541.64:536.7

## МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ СИСТЕМ

*Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Богданова Л.М.,  
Чалых А.Е., Розенберг Б.А.*

Проведен термодинамический и кинетический анализ фазовых превращений, сопровождающих процесс отверждения эпоксидно-каучуковых систем. Предложен механизм формирования фазовой структуры этих систем. Показана связь между термодинамическим средством компонентов и конечной фазовой структурой эпоксидно-каучуковых систем.

Исследования процессов модификации полимеров добавками эластомеров выявили роль фазовой структуры композиционного материала как фактора, определяющего эффект модификации [1–3]. Вместе с тем оказалось, что закономерности процесса структурообразования гетерофазных полимерных композиций до сих пор остаются нераскрытыми. Следствие этого — отсутствие принципов регулирования фазовой структуры модифицированных каучуками полимеров, что затрудняет обобщающий анализ влияния структуры на свойства композиционных материалов и сдерживает дальнейший прогресс в области модификации полимеров.

Цель настоящей работы — выяснение механизма структурообразования двухфазной системы, состоящей из отверждакщегося эпоксидного олигомера и олигомерного каучука.

Исследовали эпоксидно-каучуковые системы на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГР) и олигомерных каучуков различной химической природы: бутадиен-нитрильных с концевыми карбоксильными группами (СКН-8-к, СКН-14-к) и олиготетрагидрофурана с концевыми уретанэпоксидными группами (ПЭФ-ЗА). Характеристики олигомерных каучуков приведены в работе [4]. Отвердителем служил диаминопиридин (ДАП). Для изучения фазового состояния и взаимодiffузии компонентов эпоксидно-каучуковой системы использовали метод оптического клина [5]. Кинетику роста частиц гетерофазы исследовали методами светорассеяния [6] и спектра мутности [7]. Фазовую структуру отверженных эпоксидно-каучуковых систем изучали методом электронной микроскопии [8]. Величину конверсии эпоксидного олигомера определяли методом титрования эпоксидных групп [9]. Скорость химического превращения эпоксидного олигомера находили графическим дифференцированием кинетической кривой расхода эпоксидных групп.

При рассмотрении фазовых превращений в ходе отверждения эпоксидно-каучуковых систем на основе олигомерных каучуков с реакционноспособными функциональными группами необходимо иметь в виду, что в этих системах наряду с основной реакцией между эпоксидным олигомером и аминным отвердителем принципиально возможно взаимодействие эпоксидного олигомера и амина с олигомерным каучуком по концевым карбоксильным группам. Эта реакция может развиваться как по некаталитическому, так и по катализитическому механизму через образование солеобразных продуктов взаимодействия карбоксильных групп с ДАП. И, наконец, карбоксильные группы каучука способны катализировать основную реакцию между эпоксидным олигомером и ДАП путем образования эпоксидно-карбоксильного комплекса. Анализ кинетических кривых расхода эпоксидных групп в присутствии СКН-8-к, СКН-14-к и ПЭФ-ЗА показал, что олигомерный каучук при концентрации до 5 % не влияет на скорость отверждения эпоксидного олигомера под действием ДАП при температурах ниже 130°. Следовательно, реакцией превращения эпоксидного олигомера, катализируемой карбоксильными группами, можно пренебречь. Далее реакция раскрытия эпоксидного цикла под действием карбоксильных

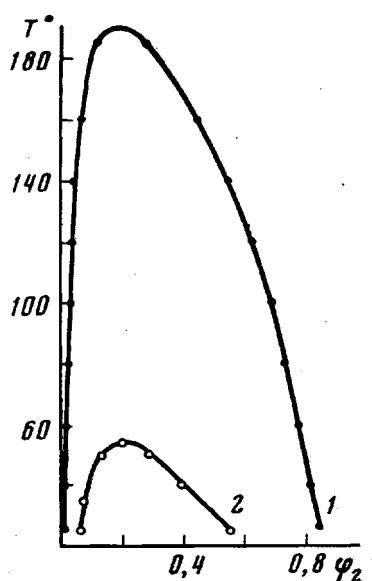


Рис. 1

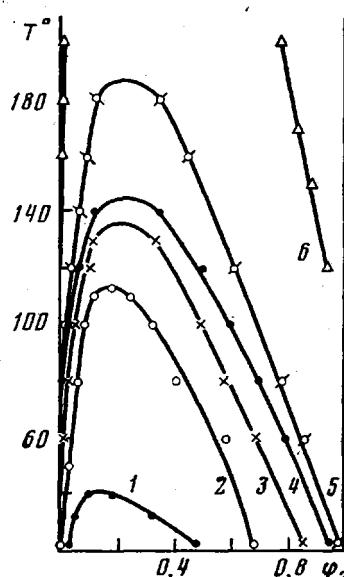


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы фазового состояния системы ДГР – каучук на стадии смешения: 1 – СКН-8-к, 2 – СКН-14-к;  $\varphi_2$  – объемная доля каучука

Рис. 2. Диаграммы фазового состояния системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА при значениях степени химического превращения ДГР:  $\alpha=31$  (1), 37 (2), 40 (3), 42 (4), 44,5 (5), 52,5% (6)

групп в соответствии с лит. данными [10, 11] экспериментально обнаружена при температурах не ниже 120–150°. Однако под катализитическим влиянием ДАП она может протекать с заметной скоростью и при более низких температурах (90–120°). Результатом этой реакции должно быть увеличение ММ и полярности каучука за счет присоединения молекул эпоксидного олигомера.

Исследование кинетики взаимодействия ПЭФ-ЗА и ДАП показало, что за период времени, соответствующий 50%-ному превращению эпоксидного олигомера в реакции с ДАП при аналогичных условиях, конверсия эпоксидных групп каучука ПЭФ-ЗА не превышала 2–3%. На основании этого факта полагаем, что ПЭФ-ЗА не структурируется в ходе отверждения эпоксидного олигомера. Таким образом, процесс отверждения системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА практически не осложнен побочными реакциями с участием олигомерного каучука, а сама эта система – наиболее подходящий объект из рассматриваемых нами систем для детального исследования термодинамики и кинетики фазовых превращений в ходе отверждения эпоксидно-каучуковых систем.

Выбранные для исследования олигомерные каучуки характеризуются неодинаковой степенью совместимости с эпоксидным олигомером. Термодинамическое сродство между компонентами эпоксидно-каучуковых систем возрастает с ростом полярности олигомерного каучука в ряду СКН-8-к, СКН-14-к, ПЭФ-ЗА. Увеличение совместимости между эпоксидным олигомером и олигомерным каучуком проявляется на диаграммах фазового состояния (рис. 1) в расширении области гомогенного смешения, а также в понижении значений верхней критической температуры растворения. Действительно, значение этой температуры для системы на основе ДГР – СКН-8-к составило 190°, для системы ДГР – СКН-14-к – 55°, и, наконец, для системы ДГР – ПЭФ-ЗА полное совмещение наблюдали уже при 20°.

Изменение фазового состояния эпоксидно-каучуковых систем в ходе химического превращения эпоксидного олигомера изучали на модельных системах, в которых в качестве эпоксидного компонента использовали продукты отверждения ДГР различными по величине добавками ДАП

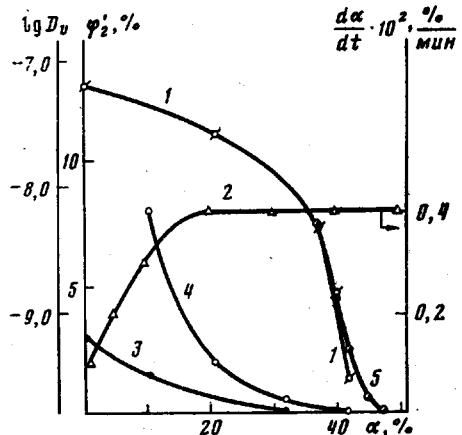


Рис. 3

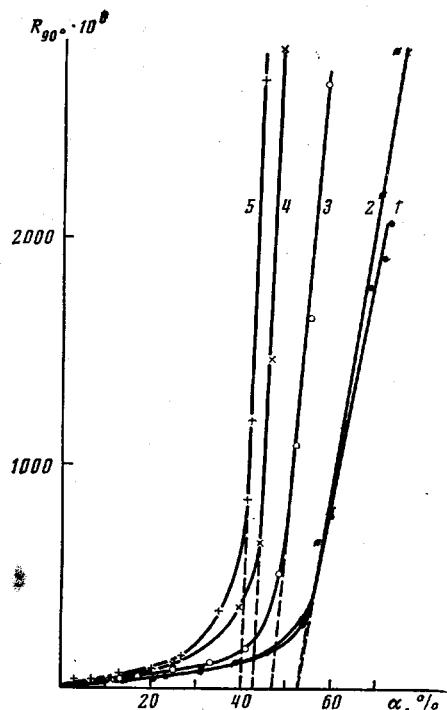


Рис. 4

Рис. 3. Изменение коэффициента взаимодиффузии (1), скорости реакции (2) и предельной растворимости каучука (3–5) от глубины реакции при отверждении системы ДГР – ДАП – каучук при 90°: 1, 2, 5 – ПЭФ-ЗА, 3 – СКН-8-к, 4 – СКН-14-к

Рис. 4. Зависимость интенсивности светорассеяния от глубины химической реакции для системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА при 90° и исходной концентрации каучука 0,2 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 3,0 (4) и 5,0% (5)

при условии его полного расходования. Экспериментально полученные диаграммы фазового состояния системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА, соответствующие различным степеням химического превращения эпоксидного олигомера  $\alpha$ , приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что с ростом степени химического превращения ДГР взаимная растворимость компонентов эпоксидно-каучуковых систем понижается: область гомогенного смешения сокращается, кривые растворимости смещаются в сторону более высоких верхних критических температур растворения. По достижении некоторого значения степени химического превращения эпоксидного олигомера растворимость компонентов исчерпывается. Подробный термодинамический анализ изменения фазового состояния отверждающейся эпоксидно-каучуковой системы на основе ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА можно найти в работе [12].

Таков же характер изменения фазового состояния в системах ДГР – ДАП – СКН-8-к и ДГР – ДАП – СКН-14-к. Различия состоят в том, что фазовое разделение в отверждающихся системах начиналось в зависимости от исходной совместимости олигомерного каучука и эпоксидного олигомера при разных значениях конверсии эпоксидного олигомера. Распаду системы на основе наиболее полярного в рассматриваемом ряду олигомерных каучуков ПЭФ-ЗА отвечали наиболее глубокие стадии химического превращения эпоксидного олигомера. Следовательно, степень совместимости между компонентами эпоксидно-каучуковой системы на стадии их смешения предопределяет запас термодинамической устойчивости отверждающейся системы к фазовому разделению.

Помимо этого, влияние химической природы олигомерного каучука на характер фазовых превращений в отверждающейся системе проявляется в более высокой чувствительности наиболее полярного ПЭФ-ЗА к росту ММ и изменению термодинамических свойств эпоксидного олигомера: при

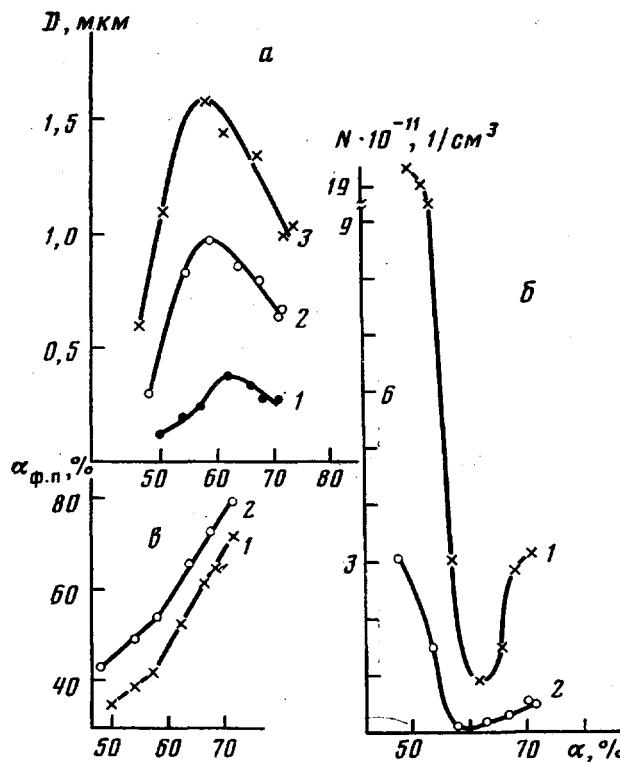


Рис. 5. Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы (а), от концентрации (б) и степени фазового превращения  $\alpha_{\text{ф.п.}}$  (в) от глубины химической реакции для системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА при  $90^\circ$  и концентрации каучука 0,5 (1), 1,0 (2) и 3,0% (3)

$T=\text{const}$  фазовое разделение в системе ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА происходило в наиболее узком интервале изменения степени химического превращения эпоксидного олигомера (рис. 3, кривые 3–5).

Таким образом, непрерывное увеличение ММ и изменение химической природы эпоксидного олигомера в процессе отверждения, приводящие к уменьшению взаимной растворимости компонентов эпоксидно-каучуковых систем, являются причиной нарушения фазового равновесия, установившегося на стадии смешения, и инициирования фазовых превращений отверждающей системы. Сущность фазовых превращений состоит в изменении фазового состава эпоксидно-каучуковых систем, приводящего к фазовому разделению системы. Процесс фазового разделения в зависимости от исходной совместимости компонентов системы происходит на различных этапах химического превращения эпоксидного олигомера.

Информация о начале фазового разделения в ходе отверждения эпоксидно-каучуковых систем при конкретных условиях (определенном составе и температуре) может быть получена в результате исследования реально отверждающейся системы методом светорассеяния. За начало фазового распада условно принимали значение конверсии эпоксидного олигомера, которому соответствовало скачкообразное изменение интенсивности на кинетической кривой светорассеяния (рис. 4). При сравнении полученных результатов с данными по изучению изменения фазового равновесия на модельных системах оказалось, что фазовый распад в реальной системе происходит при несколько более высокой степени химического превращения эпоксидного олигомера.

Исходная концентрация каучука, %	0,2	0,5	1,0	3,0	5,0
$\alpha_{\text{н.ф}}$ по данным фазовых диаграмм для модельной системы, %	46	45	44	43	40
$\alpha_{\text{н.ф}}$ по данным светорассеяния для системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА, %	52	52	47	43	40

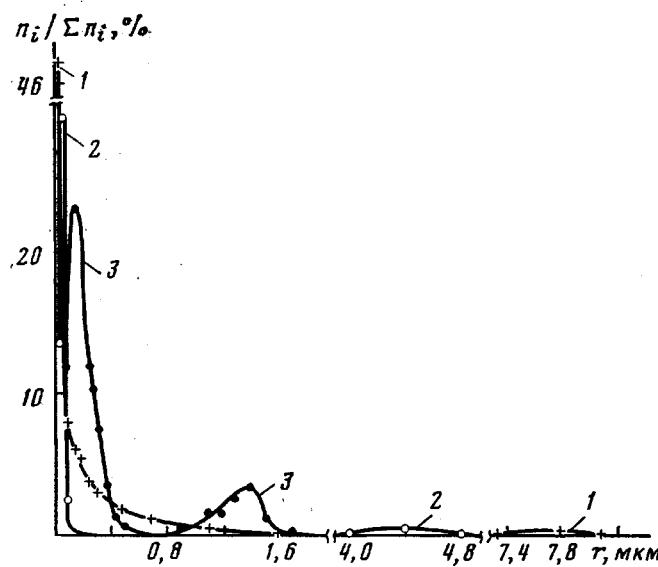


Рис. 6. Кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам в отверженной системе ДГР – ДАП – каучук: 1 – СКН-8-к, 2 – СКН-14-к, 3 – ПЭФ-ЗА

Наблюдаемое небольшое различие может быть вызвано погрешностями моделирования химической реакции отверждения эпоксидно-каучуковых систем, особенностями метода определения интенсивности светорассеяния, а также обусловлено кинетическими и термодинамическими причинами.

В общем случае надо полагать, что фазовые состояния реально отверждающейся системы в той или иной степени отклоняются от равновесных состояний. Это может быть связано с диффузионными затруднениями в реализации термодинамически равновесного фазового состояния отверждающейся эпоксидно-каучуковой системы, усиливающимися в ходе реакции, ибо коэффициент диффузии  $D_v$  – убывающая функция  $\alpha$  (рис. 3, кривая 1) Другая возможная причина заключается в том, что выделению частиц гетерофазы должно предшествовать достижение критической степени пересыщения раствора олигомерного каучука в эпоксидном олигомере, что связано с энергетическими условиями образования новой поверхности.

Итак, в результате химического превращения эпоксидного олигомера ухудшается его растворяющая способность по отношению к олигомерному каучуку, и по достижении определенной степени этого превращения система оказывается термодинамически неспособной сохранять фазовую однородность. При благоприятных кинетических условиях начинается разделение отверждающей системы на две фазы. Характер процесса фазового разделения раскрывается при исследовании кинетики роста частиц гетерофазы в ходе отверждения эпоксидно-каучуковой системы. На рис. 5, а, б приведены кривые изменения среднего размера и концентрации частиц ПЭФ-ЗА в зависимости от степени химического превращения эпоксидного олигомера, полученные методом спектра мутности. Экстремальный характер указанных кривых означает, что в определенном интервале степени химического превращения эпоксидного олигомера растущие частицы пополняются новой фракцией. Возникновение новых частиц на более поздних стадиях химического превращения эпоксидно-каучуковых систем (новообразование) приводит к уменьшению среднего размера частиц и увеличению их концентрации. Наблюданное уменьшение концентрации частиц каучука до новообразования позволяет сделать заключение об интенсивном протекании процессов «диффузионного поедания» более мелких частиц. Следовательно, рост частиц каучука до новообразования осуществляется не только за счет «диффузионной подпитки» растущих центров, но и за счет агрегации мелких частиц. Зависимость степени фазового разделе-

ния от глубины химической реакции в системе существенно нелинейна (рис. 5, в). Положение изломов на кривых находится в области критической степени химического превращения эпоксидного олигомера ( $\alpha=0,58$  [13]).

Число частиц, образующихся в реакционной системе в каждый момент времени, возможности их роста и агрегации определяют в конечном счете распределение частиц гетерофазы по размерам. Фазовая структура отверженных эпоксидно-каучуковых систем представляет собой дисперсию каучуковых частиц в эпоксидной матрице. Кривые распределения частиц каучука по размерам, полученные при обработке электронно-микроскопических снимков отверженных систем, представлены на рис. 6. Видно, что все исследованные эпоксидно-каучуковые системы характеризуются бимодальным распределением частиц дисперсной фазы каучука по размерам. Особенности фазовой структуры отверженных модифицированных систем, а именно наличие дискретных, пространственно не связанных друг с другом частиц каучука, диспергированных в эпоксидной матрице, свидетельствуют о нуклеационном механизме образования гетерофазы. Бимодальный характер кривых распределения частиц дисперсной фазы каучука по размерам (наличие наряду с большими частицами высокой степени однородности маленьких частиц) свидетельствует о том, что новая порция частиц появилась на более поздних стадиях химического превращения эпоксидного олигомера.

Влияние химической природы олигомерного каучука на фазовую структуру отверженной эпоксидно-каучуковой системы выражается в зависимости ширины интервала размеров частиц дисперсной фазы от качественного состава выбранной системы. Наиболее широким является распределение частиц плохо совместимого с эпоксидным олигомером каучука СКН-8-к, наименее широким — ПЭФ-ЗА, характеризующегося самой высокой совместимостью с эпоксидным олигомером из изученных нами каучуков. Очевидно, что совместимость компонентов эпоксидно-каучуковых систем определенным образом связана с конечной фазовой структурой отверженных систем.

Результаты термодинамического и кинетического анализа фазовых превращений, сопровождающих отверждение эпоксидного олигомера, позволяют предположить следующий механизм формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковой системы. Процесс фазового разделения системы включает в себя зарождение новой фазы (нуклеацию) и ее последующий рост. Скорость образования зародышей новой фазы связана со степенью пересыщения раствора олигомерного каучука в отверждающемся эпоксидном олигомере, которая представляет собой отношение фактической концентрации олигомерного каучука к концентрации, соответствующей его равновесной растворимости в эпоксидном олигомере данной степени химического превращения. Скорость роста зародышей ( $w_r$ ) определяется потоком вещества, равным произведению коэффициента взаимодиффузии и градиента концентрации  $dc/dx$ . Градиент концентрации возникает из-за несовпадения фактического состава раствора олигомерного каучука в отверждающемся эпоксидном олигомере со значением равновесной растворимости каучука и в силу этого также связан со степенью пересыщения отверждающейся системы. Степень пересыщения системы изменяется симбатно скорости химической реакции эпоксидного олигомера. На рис. 3 приведены экспериментально полученные кривые изменения скорости химического превращения и  $D_o$  компонентов эпоксидно-каучуковой системы в зависимости от степени превращения эпоксидного олигомера. Поскольку  $dc/dx$  и  $D_o$  изменяются антибатно, скорость роста зародышей как функция степени отверждения эпоксидно-каучуковой системы имеет экстремальный характер.

Физическая картина процесса такова: если первичная нуклеация происходит в области конверсий эпоксидного олигомера, в которой суммарная скорость процесса фазового разделения лимитируется  $dc/dx$ , нарастание пересыщения раствора в ходе реакции эпоксидного олигомера компенсируется диффузионным потоком на растущий центр и образование новых цен-

тров роста подавляется до пренебрежимо малого значения. Особенность этого этапа процесса — возможность укрупнения растущих частиц за счет «диффузионного поедания» более мелких. Компенсация пересыщения нарушается в диффузионно-контролируемой области протекания процесса фазового разделения. По мере падения  $D_v$ , радиус зоны диффузионного стока на растущий центр уменьшается. Следствие этого — возникновение и развитие на периферии этой зоны областей локального пересыщения, в которых дальнейшее химическое превращение вызывает образование новых центров роста — вторичную нуклеацию (новообразование), препятствующее росту первоначально выделившихся частиц.

Таким образом, механизм формирования фазовой структуры отверждаемой эпоксидно-каучуковой системы определяется конкуренцией двух кинетических факторов: скорости химической реакции и взаимной диффузии компонентов системы. Новообразование является результатом изменения соотношений между ними и должно приводить в общем случае к полимодальному распределению частиц дисперсной фазы по размерам. Число максимумов на кривых распределения частиц дисперсной фазы по размерам зависит прежде всего от растворимости каучука в эпоксидном олигомере. Если компоненты эпоксидно-каучуковой системы плохо совместимы уже на стадии их смешения, то процесс фазового разделения начинается практически одновременно с химическим превращением эпоксидного олигомера. А поскольку скорость процесса в начале отверждения системы определяется величиной  $dc/dx$ , то рост первоначально выделившихся частиц будет продолжаться в течение наиболее длительного промежутка времени до тех пор, пока процесс разделения не перейдет в диффузионно-контролируемую область. В дальнейшем с ростом  $\alpha$  частота последовательных новообразований может возрастать. Чем больше термодинамическое сродство между компонентами, тем позже произойдет первичная нуклеация. В предельном случае при высокой исходной совместимости эпоксидного олигомера и олигомерного каучука может быть достигнуто унимодальное распределение частиц каучуковой фазы по размерам. Кроме того, число максимумов на кривых распределения частиц дисперсной фазы каучука зависит от связи растворимости олигомерного каучука с изменением ММ и химической природы эпоксидного олигомера в ходе реакции отверждения. Если «чувствительность» олигомерного каучука к росту молекулярной массы и изменению полярности за счет увеличения числа гидроксильных групп в составе молекулы эпоксидного олигомера велика, то при разных диффузионных возможностях частота нуклеаций будет более высокой из-за увеличения степени пересыщения эпоксидно-каучуковых систем. При этом число пиков на кривой распределения частиц дисперсной каучуковой фазы увеличится, частота последовательных новообразований возрастет. В нашем случае реализуется «двухстадийный» механизм формирования фазовой структуры.

Предложенный механизм структурообразования позволяет выявить характер связи между термодинамической совместимостью компонентов и фазовой структурой отвержденных модифицированных систем. Размер частиц дисперсной фазы эпоксидно-каучуковой системы определяется величинами  $w_p$  и  $t_p$  (временем роста). Исходная совместимость компонентов систем определяет запас термодинамической устойчивости раствора олигомерного каучука в эпоксидном олигомере к расслоению. Чем больше сродство между компонентами, тем больше время жизни отверждающегося раствора в однородном фазовом состоянии и тем позже осуществляется первая нуклеация; т. е. увеличение совместимости компонентов приводит к сдвигу начала фазового разделения в сторону больших глубин превращения, к уменьшению времени роста и, как следствие, к уменьшению размера частиц, выделившихся в начале процесса. Действительно, размер частиц, выделившихся после первой нуклеации (второй пик кривых распределения частиц гетерофазы по размерам (рис. 6), уменьшается с ростом совместимости. Кроме того, высокая степень пересыщения в системах наиболее глубоко совмещающихся компонентов приводит к более раннему наступлению диффузионного контроля. В результате скорость и время роста вновь об-

разованных частиц дисперсной фазы, выделившихся на диффузионно-контролируемом этапе процесса (первый пик кривых распределения частиц каучука по размерам), увеличивается. Следовательно, с увеличением термодинамического сродства между компонентами эпоксидно-каучуковых систем распределение частиц дисперсной фазы по размерам сужается.

Таким образом, совместимость компонентов эпоксидно-каучуковых систем на стадии их смешения предопределяет запас термодинамической устойчивости отверждающейся системы к фазовому разделению. Механизм формирования фазовой структуры систем определяется кинетическими условиями реализации термодинамически равновесного фазового состояния в ходе отверждения эпоксидного олигомера, которые связаны с соотношением скорости химического превращения эпоксидного олигомера и взаимной диффузии компонентов эпоксидно-каучуковых систем. Зная это, можно направленно регулировать фазовое разделение, а следовательно, количества и размеры частиц гетерофазы, определяющие эксплуатационные характеристики модифицированных эпоксидно-каучуковых композиций.

В заключение авторы благодарят В. И. Иржака за полезное обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Многокомпонентные полимерные системы /Под ред. Голда Р. М.: Химия, 1974.
2. Бакнер К. Б. Ударно-прочные пластики. М.: Химия, 1981.
3. Полимерные смеси /Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, 2.
4. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Абдеев Н. Н., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 24, № 9, с. 2111.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 189.
6. Gallacher L., Betelheim F. J. Polymer Sci., 1962, v. 53, № 166, p. 697.
7. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977.
8. Петрова И. И., Чалых А. Е., Агафонов А. А., Лукьянович В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, № 6, т. 15, с. 1421.
9. Аналитическая химия полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, т. 1, с. 126.
10. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973, с. 128.
11. Белов И. Б. Каучук и резина, 1981, № 1, с. 36.
12. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1733.
13. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978, с. 236.

Отделение Института химической  
физики АН СССР  
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
19.V.1982

#### MECHANISM OF FORMATION OF PHASE STRUCTURE IN EPOXIDE-RUBBER SYSTEMS

Roginskaya G. F., Volkov V. P., Bogdanova L. M.,  
Chalykh A. Ye., Rozenberg B. A.

#### Summary

The thermodynamic and kinetic analysis of phase transformations accompanying the process of cure of epoxide-rubber systems has been accomplished. The mechanism of formation of phase structure of these systems is proposed. The relation between thermodynamic affinity of components and final phase structure of epoxide-rubber systems is shown.