

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО  
СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ  
ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ СИСТЕМ**

*Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Кузаев А.И.,  
Чалых А.Е., Розенберг Б.А.*

На основании изучения диффузии определены термодинамические функции смешения систем, состоящих из эпоксидного олигомера и олигомерных каучуков различной полярности. Увеличение полярности олигомерного каучука способствует повышению термодинамической устойчивости эпоксидно-каучуковых систем. Исследовано изменение их фазового состояния в ходе реакции отверждения эпоксидного олигомера. С увеличением степени химического превращения эпоксида взаимная растворимость компонентов снижается вплоть до полного исчерпания. Предложена количественная оценка термодинамической устойчивости раствора олигомерного каучука в отверждающемся эпоксидном олигомере.

Проведенные в последние годы исследования процессов модификации полимеров с помощью добавок эластомеров однозначно показали, что определяющую роль в наблюдаемых положительных эффектах модификации играет характер образующейся в ходе синтеза фазовой структуры полимера [1–3]. Дальнейший прогресс в этой области в значительной мере сдерживается отсутствием научных основ регулирования фазовой структуры полимерных композиционных материалов.

Одним из необходимых этапов разработки методов регулирования характера фазовой структуры полимерных композитов является получение информации о термодинамической совместимости исходных компонентов и ее изменении в ходе развивающейся реакции отверждения. При этом полуэмпирическое описание термодинамической устойчивости систем на основе сравнения параметров растворимости компонентов непригодно. Необходима более точная количественная оценка совместимости компонентов в момент смешения и по мере отверждения системы. Она может быть произведена в терминах термодинамических функций смешения.

Цель настоящей работы – определение термодинамических функций смешения в исходных эпоксидно-каучуковых системах (ЭКС) и в ходе реакции отверждения.

**Стадия смешения.** Характеристики эпоксидного олигомера ЭД-20 и олигомерных бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми карбоксильными группами СКН-8, СКН-14, СКН-40 приведены в работе [4].

Расчет термодинамических функций смешения проводили по уравнению, связывающему термодинамические и кинетические (диффузионные) характеристики бинарных систем [5]

$$D_V = D_i \cdot \frac{\varphi_i}{RT} \frac{d\mu_i}{d\varphi_i}, \quad (1)$$

где  $D_V$  – коэффициент взаимодиффузии,  $D_i$  – парциальный коэффициент самодиффузии  $i$ -го компонента,  $\varphi_i$  – объемная доля  $i$ -го компонента,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Изменения химических потенциалов растворителя и полимера при смешении имеют вид [6]

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln(1-\varphi_2) + (1-x)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2]$$

$$\Delta\mu_2 = RT[\ln(1-\varphi_1) + (1-x)\varphi_1 + x\chi\varphi_1^2],$$

где  $\Delta\mu_1$ ,  $\Delta\mu_2$  – изменения химических потенциалов растворителя и полимера соот-

ветственно,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объемные доли растворителя и полимера,  $x$  – отношение мольных объемов полимера и растворителя,  $\chi$  – параметр взаимодействия Флори – Хаггинаса.

При подстановке выражений для  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$  в уравнение (1) и соответствующих преобразованиях выявляется конкретный вид зависимости  $D_V$  от объемных долей растворителя и полимера [7]

$$\begin{aligned} D_V &= D_1^* [1 - (1 - 1/x)\varphi_1 - 2\chi\varphi_1\varphi_2] \\ D_V &= D_2^* [1 - (1 - x)\varphi_2 - 2x\chi\varphi_1\varphi_2], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $D_1^*$  и  $D_2^*$  – парциальные коэффициенты самодиффузии растворителя и полимера соответственно. Из уравнения (2) по концентрационной зависимости  $D_V$  и  $D_1^*$  рассчитывали значения  $\chi$  как функцию состава смеси.

Коэффициенты взаимодиффузии определяли методом оптического клина [8]. Коэффициенты самодиффузии растворителя рассчитывали по модифицированному уравнению Фуджиты [7]

$$\lg \frac{D_{1,\Phi}^*}{D_{1,0}^*} = \lg \frac{D_{1,1}^*}{D_{1,0}^*} \frac{\beta f_1 \varphi_1}{f_2 + \beta \varphi_1},$$

где  $D_{1,\Phi}^*$  – парциальный коэффициент самодиффузии растворителя при определенном составе смеси (индекс  $\Phi$  – концентрация растворенного вещества),  $D_{1,0}^*$  – экстраполированное значение  $D_V$  при  $\varphi_1 \rightarrow 0$ ,  $D_{1,1}^*$  – коэффициент самодиффузии растворителя при  $\varphi_1 = 1$ ,  $f_1$  и  $f_2$  – доли свободного объема растворителя и полимера соответственно. Величины  $f_1$  и  $f_2$  находили согласно уравнению Дулитта [9] из температурной зависимости вязкости исследованных компонентов.  $D_{1,1}^*$  определяли независимо методом спин – эхо [10]<sup>1</sup>. Этот подход был использован ранее при расчете интегральных значений  $\chi$  и концентрационной зависимости  $\Delta\mu_1$  в системах полимер – растворитель [7].

Измерения коэффициентов взаимодиффузии проводили при 70, 100, 130°. В этих условиях все рассматриваемые ЭКС термодинамически полностью совместимы [4]. Способность к совмещению с эпоксидным олигомером убывает с уменьшением полярности олигомерного каучука в ряду СКН-40, СКН-14, СКН-8 [4]. Для наименее полярного СКН-8 температурная область эксперимента граничит с температурной областью фазового распада. Значение верхней критической температуры растворения (ВКТР) этой системы составило 70°, в то время как для ЭКС на основе СКН-14 и СКН-40 оно не превышало 20° [4].

Экспериментально полученные кривые зависимости  $D_V$  от состава ЭКС при 70° представлены на рис. 1. Видно, что для всех исследованных систем концентрационные кривые  $D_V$  нелинейны. Абсолютные значения  $D_V$  возрастают с ростом полярности олигомерного каучука. Для системы ЭД-20 – СКН-8 кривая концентрационной зависимости  $D_V$  характеризуется резким минимумом в области критических составов (диаграмма фазового состояния указанной системы приведена в нашей работе [4]). Появление таких минимумов обычно связывают с вкладом термодинамического множителя в величину  $D_V$  (уравнение (1)), стремящегося к нулю в окрестности бинодали [11]. Действительно,  $D_V$  тем больше, чем сильнее различие концентраций сосуществующих фаз, а в критической точке фазы идентичны [12]. С увеличением температуры эксперимента глубина экстремума на концентрационной кривой  $D_V$  уменьшалась, и при 130° кривые для всех систем отличались незначительно. Абсолютные значения  $D_V$ , как и следовало ожидать, с ростом температуры возрастили.

Значения  $\chi$  как функции состава ЭКС при 100° представлены на рис. 2. Как видно, концентрационная зависимость  $\chi$  выражена достаточно отчетливо для всех исследованных систем, причем в наибольшей степени она проявляется для системы ЭД-20 – СКН-8, характеризующейся наименьшим термодинамическим сродством. Такого рода влияние термодинамической природы компонентов на характер концентрационной зависимости  $\chi$  отмечено в ряде работ по исследованию растворов полимеров [13]. С увеличением содержания олигомерного каучука в бинарных ЭКС значения  $\chi$  монотонно возрастают. Исключение составляет вышеупомянутая система ЭД-20 – СКН-8, для которой на кривых концентрационной зависимости  $\chi$  наблюдается минимум при  $\varphi_2 = 0,2 – 0,4$ . Одной из причин зави-

<sup>1</sup> Авторы благодарят А. И. Маклакова за помощь в определении коэффициентов самодиффузии эпоксидных олигомеров.

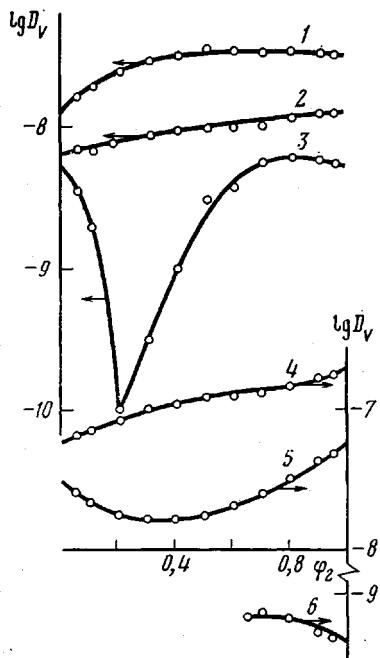


Рис. 1

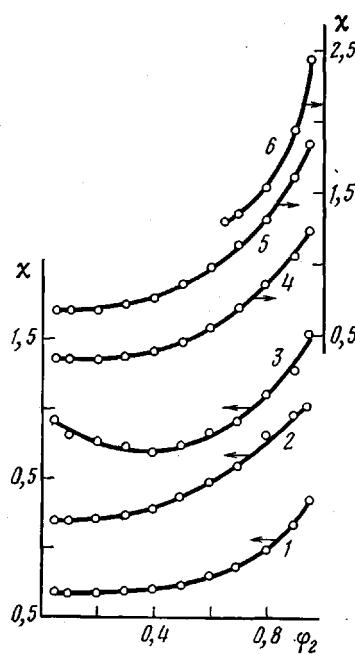


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента взаимодиффузии ЭКС на стадии смешения компонентов при 70° для ЭД-20 – СКН-40 (1), ЭД-20 – СКН-14 (2) и ЭД-20 – СКН-8 (3), а также в ходе химической реакции эпоксидного олигомера при 90° для систем диглицидиловый эфир резорцина (ДГР) – олиготетрагидрофуран с концевыми уретанэпоксидными группами (ПЭФ-ЗА) (4), ДГР – 2,6-диаминопиридин (ДАП) – ПЭФ-ЗА при конверсии  $\alpha=21\%$  (5) и ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА при  $\alpha=42\%$  (6)

Рис. 2. Концентрационные зависимости  $\chi$  для ЭКС на стадии смешения компонентов при 100° для ЭД-20 – СКН-40 (1), ЭД-20 – СКН-14 (2) и ЭД-20 – СКН-8 (3), а также в ходе химической реакции эпоксидного олигомера при 90° для ДГР – ПЭФ-ЗА (4), ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА при  $\alpha=21\%$  (5) ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА при  $\alpha=42\%$  (6)

симости  $\chi$  от состава смеси является образование самоассоциатов растворителя в фазе полимера [14].

В работе [4] представлена вычисленная по уравнению бинодали зависимость  $\chi$  от обратной температуры для системы ЭД-20 – СКН-8. При критической концентрации  $\phi_2=0,24$  и ВКТР=70° значение  $\chi_{kp}$  составило 0,82. В этих же условиях расчет по уравнению (4) приводит к значению  $\chi_{kp}$ , равному 0,88. Последняя величина может рассматриваться как более достоверная, ибо она практически совпадает со значением  $\chi_{kp}=0,87$ , рассчитанным на основании теоретических соотношений Флори – Хаггинса для критической точки [15]

$$(\phi_2)_{kp} = 1/(1 + \sqrt{x})$$

$$\chi_{kp} = 1/2 + \sqrt{1/x} + 1/2x$$

По-видимому, расчет по уравнению бинодали, при котором усредняются значения  $\chi$  в широкой области составов, может служить лишь в первом приближении; его применение более оправдано для систем компонентов с близким термодинамическим сродством.

Увеличение температуры эксперимента приводило к падению абсолютных значений  $\chi$ , характер же концентрационного изменения  $\chi$  сохранялся неизменным для всех исследованных систем. Для расчета энтропийной и энтальпийной составляющих параметра  $\chi$  рассматривали изоконцентрационные зависимости  $\chi$  от обратной температуры. Функции  $\chi=f(1/T)$  при  $\phi_2=\text{const}$  оказались линейными для всех составов в изученном интервале температур 70–130°, причем температурный коэффициент  $\chi$ , как правило,

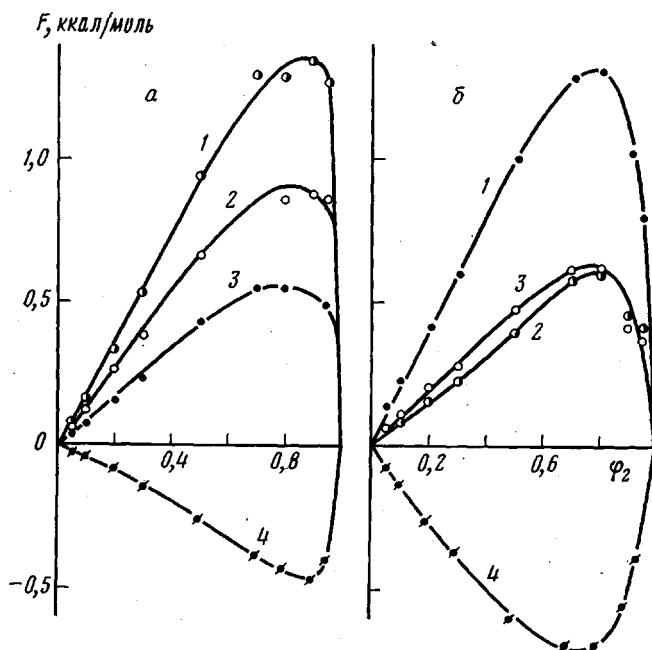


Рис. 3. Концентрационные зависимости термодинамических функций  $F$  ( $T\Delta S_c$  (1),  $\Delta H_c$  (2),  $T\Delta S_k$  (3) и  $\Delta G_c$  (4)) при  $100^\circ$  для ЭД-20 – СКН-8 (а) и ЭД-20 – СКН-40 (б)

возрастал с увеличением объемной доли каучука. На основании полученных данных рассчитывали мольные термодинамические функции смешения ЭКС. Изменение свободной энергии смешения находили по уравнению [16]

$$\Delta G_c = n_1 \Delta \mu_1 + n_2 \Delta \mu_2,$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – мольные доли растворителя и полимера соответственно.

Результаты расчетов термодинамических функций смешения при  $100^\circ$  представлены на рис. 3. Видно, что  $\Delta G_c$  во всей области составов отрицательна и асимметрична, концентрационное положение экстремумов смешено в область компонента с большей ММ. Увеличение полярности олигомерного каучука благоприятствует повышению термодинамической устойчивости ЭКС: свободная энергия смешения измеряется более высокими отрицательными значениями. К этому же заключению приводят рассмотрение характера изменения  $\Delta G_c$  от состава ЭКС. Для системы ЭД-20 – СКН-40 кривая более вогнута. В термодинамическом смысле это означает, что ЭКС на основе СКН-40 более устойчива к расслоению по сравнению с системой на основе СКН-8. Действительно, с понижением температуры эксперимента на кривых  $\Delta G_c$  в последнем случае наблюдается образование выпуклого участка, характерного для систем с ограниченной взаимной растворимостью. Именно так были квалифицированы ЭКС, состоящие из эпоксидного олигомера и полимерных бутадиен-нитрильных каучуков СКН-10 и СКН-18, исследованные Тагер с сотр. [17].

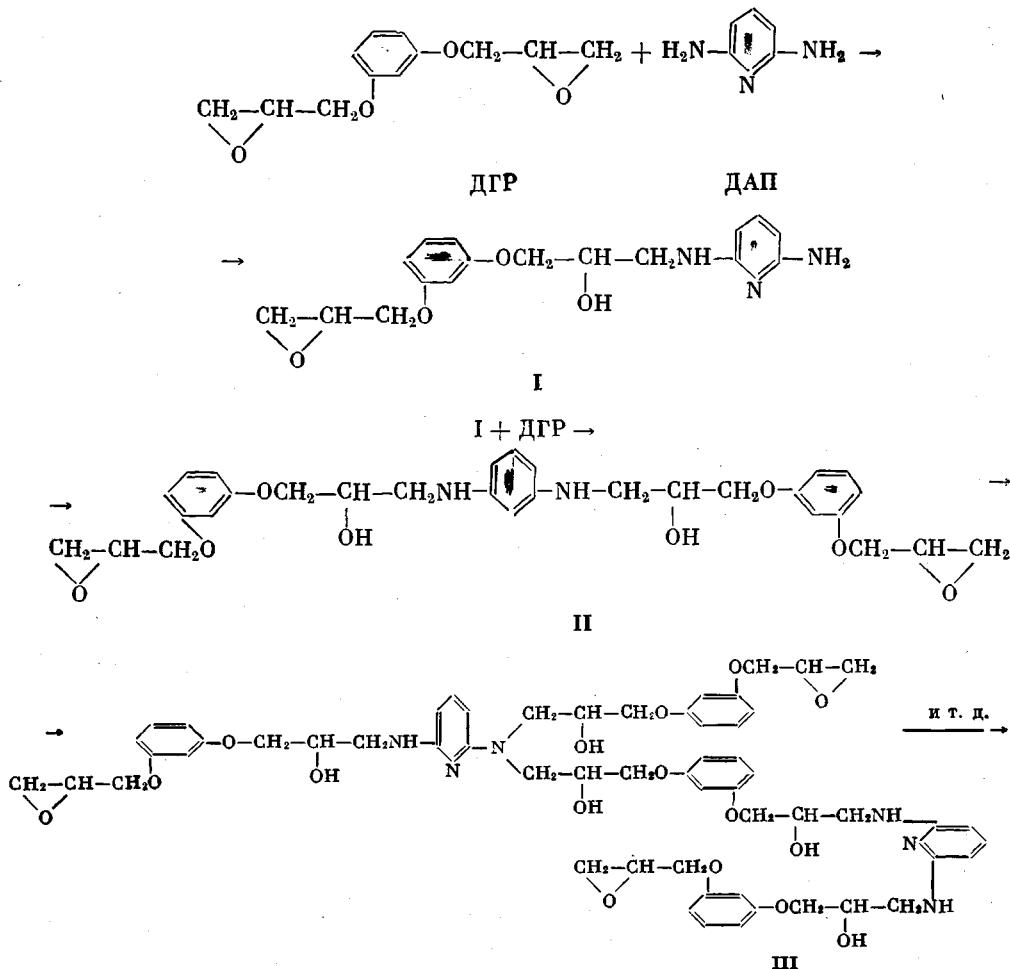
Анализ полученных данных позволяет заключить, что уменьшение  $\Delta G_c$  с ростом полярности олигомерного каучука происходит прежде всего за счет уменьшения теплоты смешения  $\Delta H_c$ . Довольно близкие значения суммарной энтропии смешения  $T\Delta S_c$  при разной полярности олигомерного каучука скрывают небольшие изменения комбинаториальной  $T\Delta S_k$  и некомбинаториальной  $T\Delta S_n = T\Delta S_c - T\Delta S_k$  энтропии смешения. Отметим здесь же соизмеримость величин обоих вкладов.

Положительные значения  $\Delta H_c$  указывают на эндотермический характер процесса смешения. Уменьшение  $\Delta H_c$  для системы ЭД-20 – СКН-40 по сравнению с системой ЭД-20 – СКН-8 объясняется усилением специфических взаимодействий экзотермического характера с ростом полярно-

сти олигомерного каучука. С этим же обстоятельством связано некоторое изменение  $T\Delta S_c$ . Для системы с наибольшей взаимной растворимостью (ЭД-20 – СКН-40)  $\Delta H_c$  полностью компенсируется величиной  $T\Delta S_c$ . Процесс смешения в этих условиях обусловливается комбинаториальной составляющей энтропии смешения, т. е. система может рассматриваться как псевдоидеальная.

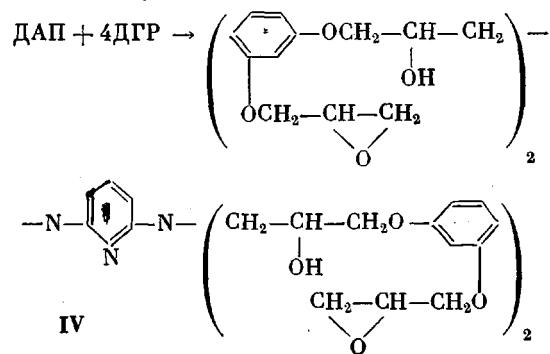
**Стадия отверждения.** Для исследования изменения фазового состояния и взаимодиффузии в процессе трехмерной поликонденсации эпоксидного олигомера были использованы ЭКС на основе ДГР и ПЭФ-ЗА. В качестве отвердителя применяли ДАП. ПЭФ-ЗА характеризуется наибольшим термодинамическим сродством к ЭД-20 в ряду изученных нами олигомерных каучуков. Он же открывает ряд растворимости и по отношению к ДГР. Диаграммы фазового состояния ЭКС на основе ДГР и олигомерных каучуков различной химической природы приведены в нашей работе [18].

Установившееся при смешении компонентов фазовое состояние претерпевает значительные изменения в ходе химической реакции эпоксидного олигомера. Сущность этих изменений состоит в постепенном уменьшении взаимной растворимости компонентов до полного ее исчерпания. Превращение фазовых состояний отверждающей системы обусловливается непрерывным изменением химической природы эпоксидного олигомера, проявляющимся в изменении его термодинамических свойств и увеличении ММ по схеме



Изменение фазового равновесия в ходе химической реакции изучали на модельных системах, в которых в качестве эпоксидного олигомера использовали продукты отверждения ДГР различными по величине добавка-

ми ДАП при условии его полного расходования по схеме



Величину конверсии продуктов отверждения ДГР определяли методом титрования эпоксидных групп [19], ММ — методом ГПХ [15]. Принятые модельные системы (ДГР+IV), конечно, не вполне адекватны действительным продуктам реакции отверждения ДГР (I-III) и рассматриваются нами как качественные аналоги реальных систем для феноменологического описания изменения фазового состояния под влиянием химической реакции.

Экспериментально полученные диаграммы фазового состояния эпоксидно-каучуковых систем ДГР — ДАП — ПЭФ-ЗА, соответствующие различным степеням химического превращения эпоксидного компонента, приведены на рис. 4. Таков же характер изменения фазового равновесия в системах ДГР — ДАП — СКН-8 и ДГР — ДАП — СКН-14. Различия заключаются в том, что начало фазового разделения в системах при  $T = \text{const}$  наблюдали в зависимости от исходной совместимости олигомерного каучука и эпоксидного олигомера при разных значениях степени химического превращения эпоксида. Выше уже было показано, что с увеличением полярности олигомерного каучука термодинамическая устойчивость ЭКС возрастает, т. е. фазовое разделение системы на основе наиболее полярного из рассматриваемых каучуков инициируется на более поздних стадиях химической реакции эпоксида.

На рис. 5 представлены кривые зависимости  $\chi$  от обратной температуры для систем ДГР — ДАП — ПЭФ-ЗА с различной степенью превращения эпоксидного олигомера. Расчет значений  $\chi$  выполнен по уравнению бинодали. Характер этой зависимости существенно отличается для систем на стадиях смешения компонентов и химического превращения эпоксида. Проявляющаяся в последнем случае зависимость энталпии смешения (температурный коэффициент  $\chi$ ) от температуры в широком интервале изменения температур не может быть объяснена игнорированием концентрационной зависимости  $\chi$ , поскольку усреднение  $\chi$  по составу, как было показано ранее [4], приводит к линейной зависимости  $\chi$  от обратной температуры. Вероятнее всего, причину аномального поведения отверждающихся систем следует искать в увеличении роли специфических взаимодействий в процессе химического превращения эпоксида.

Для определения термодинамических функций смешения в отверждающейся ЭКС типа ДГР — ДАП — ПЭФ-ЗА использовали уже описанный диффузионный метод. Измерения проводили при 90, 110 и 130°. Экспериментально установлено, что в ходе поликонденсации эпоксидного олигомера изотермический  $D_v$  меняет вид от возрастающей функции  $\varphi_2$  к экстремальной с минимумом, переходящим в разрыв в области двухфазных смесей (рис. 1). Аналогичные результаты получены при изучении диффузии в системах эпоксидный олигомер — отвердители, эпоксидный олигомер — пластификаторы [20]. Появление минимумов и разрыв на кривых концентрационной зависимости  $D_v$  при увеличении степени химического превращения эпоксидного олигомера связано с уменьшением взаимной растворимости компонентов и расслоением отверждающейся системы.

Рассчитанная согласно уравнению (2) концентрационная зависимость  $\chi$  для системы ДГР — ДАП — ПЭФ-ЗА с различной степенью отверждения эпоксидного олигомера качественно не отличается от аналогичной зависи-

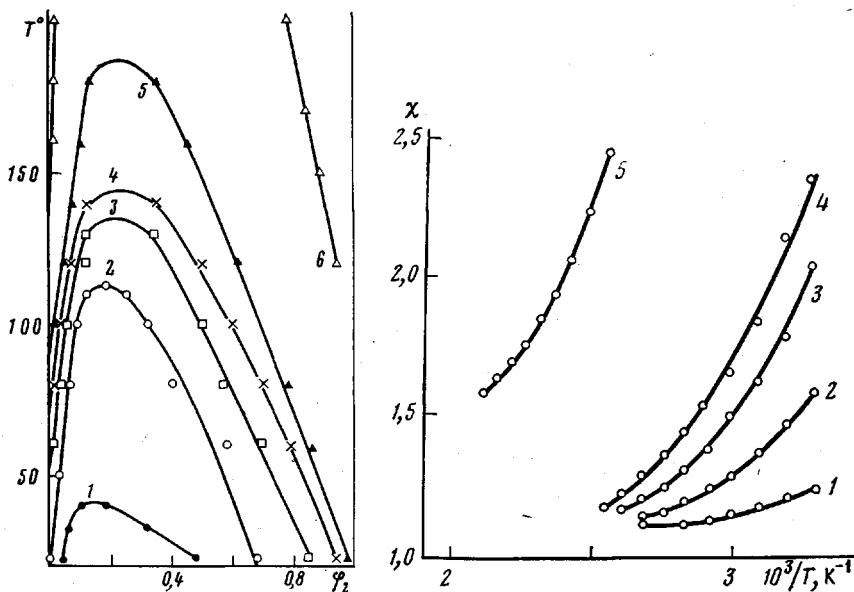


Рис. 4

Рис. 5

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

Рис. 5. Температурные зависимости  $\chi$  для системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА при  $\alpha=37$  (1), 40 (2), 42 (3), 44,5 (4) и 52,5% (5)

мости для ЭКС на стадии смешения (рис. 2). Наиболее сильно зависимость  $\chi$  от состава выражена для системы, содержащей эпоксидный олигомер с более высокой степенью химического превращения. Это обстоятельство согласуется с гипотезой об образовании самоассоциатов молекул растворителя в полимерной фазе [14].

Изоконцентрационные зависимости  $\chi$  от обратной температуры при любом соотношении отверждающегося эпоксидного элигомера и каучука в температурном интервале 90–130° оказались линейными. Как и в случае ЭКС на стадии смешения, температурный коэффициент  $\chi$  возрастал с увеличением объемной доли каучука. Абсолютная величина этого коэффициента при постоянном значении  $\varphi_2$  практически не зависела от степени превращения эпоксидного олигомера.

На основании полученных данных рассчитывали термодинамические функции смешения системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА с различной степенью отверждения эпоксидного олигомера. Результаты расчетов при 90° приведены на рис. 6. Уменьшение абсолютных значений и изменение характера концентрационных кривых  $\Delta G_c$  по мере отверждения эпоксидного олигомера отражает снижение взаимной растворимости компонентов системы. Разрыв на кривой  $\Delta G_c$  соответствует области несмешиваемости. Значения  $T\Delta S_c$  и  $\Delta H_c$  также уменьшаются с ростом конверсии эпоксида, причем  $T\Delta S_c$  изменяется в большей степени, что и обусловливает отрицательную величину  $\Delta G_c$ . Уменьшение  $T\Delta S_c$  происходит главным образом за счет  $T\Delta S_a$ . Понижение абсолютных значений  $\Delta H_c$  системы объясняется возрастанием роли специфических взаимодействий с ростом ММ эпоксидного олигомера и увеличением числа гидроксильных групп в его составе. При такой интерпретации уменьшение  $T\Delta S_a$  означает, что в исследованном интервале температур отверждающаяся ЭКС проявляет тенденцию к образованию раствора с более упорядоченным расположением молекул.

Итак, при отверждении эпоксидного олигомера снижение взаимной растворимости компонентов является результатом суперпозиции двух эффектов: увеличения числа гидроксильных групп в составе эпоксидного олигомера и роста его ММ. Увеличение числа гидроксильных групп в составе молекулы эпоксида проявляется в понижении значений  $\Delta H_c$ ,  $T\Delta S_a$  и

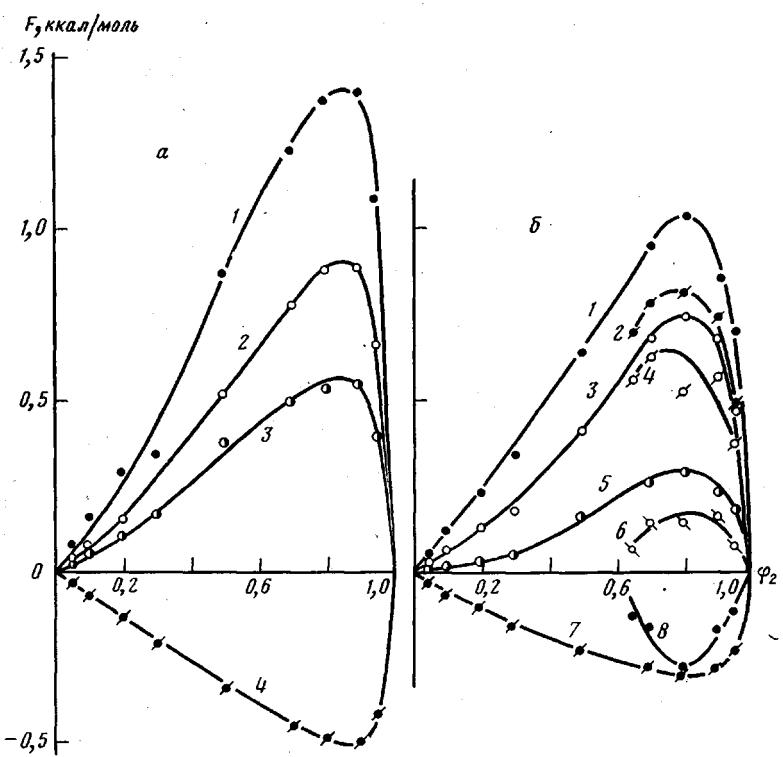


Рис. 6. Концентрационные зависимости термодинамических функций  $F(T\Delta S_c)$  (1),  $\Delta H_c$  (2),  $T\Delta S_h$  (3) и  $\Delta G_c$  (4) для системы ДГР – ДАП – ПЭФ-ЗА при  $90^\circ$  на стадии смешения компонентов (а) и в процессе отверждения (б) при  $\alpha=21$  (1, 3, 5, 7) и 42% (2, 4, 6, 8): 1, 2 –  $T\Delta S_c$ ; 3, 4 –  $\Delta H_c$ ; 5, 6 –  $T\Delta S_h$ ; 7, 8 –  $\Delta G_c$

влияет на растворимость компонентов отверждающейся системы неоднозначно. Ведущая роль в изменении фазового состояния отверждающейся системы принадлежит второму из названных факторов: под влиянием роста ММ эпоксидного олигомера растворимость компонентов снижается вплоть до ее полного исчезновения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Голда Р. М.: Химия, 1974.
2. Бакнел К. Б. Ударопрочные пластики. М.: Химия, 1981.
3. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д. и Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, 2.
4. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2111.
5. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
6. Тотра Н. Polymer Solutions. L.; Butterworths Sci. Publ., 1956, p. 75.
7. Чалых А. Е., Михайлов Ю. М., Авдеев Н. Н., Лотманцев Ю. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 4, с. 890.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 189.
9. Haward R. J. Macromolec. Sci. Revs. Macromolec. Chem., 1970, v. 4, № 2, p. 191.
10. Маклаков А. И., Стежко А. Г., Маклаков А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2611.
11. Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973, с. 140, 202.
12. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Панов Ю. Н. В кн.: Успехи химии и физики полимеров/Под ред. Роговина Э. А. М.: Химия, 1979, с. 87.
13. Flory P., Höcker H. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, № 584, p. 2258.
14. Orofino F., Hopfenberg H., Stannett V. J. Macromolec. Sci. B, 1969, v. 3, № 4, p. 777.
15. Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2082.
16. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1968, с. 36.
17. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.

18. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 402.
19. Аналитическая химия полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, т. 1, с. 126.
20. Ненахов С. А., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 7, с. 513.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
7.IX.1982

Институт физической химии  
АН СССР

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CHANGE OF PHASE STATE DURING CURE OF EPOXIDE-RUBBER BLENDS

*Roginskaya G. F., Volkov V. P., Kuzaev A. I.,  
Chalykh A. Ye., Rozenberg B. A.*

### Summary

Thermodynamic functions of mixing of systems consisting of epoxide oligomer and oligomer rubbers of various polarity have been determined on the base of diffusion data. Increase of polarity of oligomer rubber leads to enhancing of thermodynamic stability of epoxide-rubber systems. The change of their phase state during cure of epoxide oligomer has been studied. Increase of the degree of chemical transformation of epoxide is accompanied by decrease of mutual solubility of components right up to complete exhaustion. The quantitative evaluation of thermodynamic stability of solution of oligomer rubber in epoxide oligomer during cure is proposed.