ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 6

УДК 541.64:547.313.3

О ВЛИЯНИИ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ВЗАИМНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА И ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Емельянов Ю. В., Головин В. А., Степанов Е. А., Береснев В. В.

Интерференционным микрометодом изучена растворимость компонентов систем эпоксидная диановая смола – олигомеры изобутилена с различными реакционноспособными концевыми группами. Введение функциональных групп, обладающих высокой реакционноспособностью, позволяет даже при резко различной природе компонентов получать гомогенные системы. Показана возможность предсказания растворимости олигомеров с реакционноспособными группами на основе теории растворов Флори.

Модифицированные низкомолекулярные каучуки нашли широкое использование для модификации реактопластов, в том числе и на основе эпоксидных смол [1]. Специфическим требованием, предъявляемым к каучукам-модификаторам, применяемым в противокоррозионной технике, является высокая химическая стойкость основной цепи, что предопределяет желательность использования неполярных соединений, не имеющих ненасыщенных связей в основной цепи.

Однако резкое различие в природе смешиваемых соединений, например олигомеров изобутилена и эпоксидных смол, обусловливает отсутствие их взаимной растворимости, что приводит к нестабильности свойств получаемых материалов. Следует отметить, что возможность совмещения разнородных высокомолекулярных соединений имеет несомненный практический и теоретический интерес.

Цель настоящей работы – исследование взаимной растворимости эпоксидной диановой смолы и олигомеров изобутилена с различными функциональными группами и различной ММ с целью поиска путей обеспечения совместимости указанных компонентов.

Изучение растворимости компонентов проводили интерференционным микрометодом. Методика эксперимента и обсчета результатов приведена в работе [2]. Олигомеры изобутилена (ОИ) общей формулы

$$[A]_k-\left(\begin{array}{c}CH_3\\|\\C-CH_2\\|\\CH_3\end{array}\right)_n-[B]_m$$

получали озонолизом сополимеров изобутилена.

Для синтеза олигоизобутиленов с концевыми карбоксильной и кетонной группами (I, II) озонолизу подвергали сополимер изобутилена с изопреном.

Озонолизом хлорированного сополимера изобутилена с изопреном получали олигоизобутилены с концевыми карбоксильной и кетонной группами, содержащими атомы хлора в концевых фрагментах (III).

Олигоизобутилены с концевыми гидроксильными (V) или гидроксильной и кетонной группами (IV) синтезировали взаимодействием ОИ с концевыми карбоксильными или карбоксильными и кетонными группами с окисью этилена при 200°.

Олигоизобутилены с концевыми карбоксильными группами получали из сополимеров изобутилена с 1,3-пентадиеном, осуществляя озонолитическую деструкцию в растворе в присутствии пиридина.

Таблица 1

Характеристики модифицированных олигомеров изобутилена

Олигомер	$M_n \cdot 10^{-3}$	A	B	C_B, вес, %	M_B^*	m
I	5,00	CH_2COCH_3	COOH	0,48	47	0,50
II	3,00	CH_2COCH_3	COOH	0,87	47	0,55
III	5,32	CH_2COCH_3	$CH_{0,5}Cl_{1,5}COOH$	0,50 **	112	0,56
IV	4,03	CH_2COCH_3	OH	0,40	17	0,95
V	3,90	OH	OH	0,90	17	2,06
VI	2,64	$CH(CH_3)CONH(CH_2)_6NH_2$	$CH(CH_3)CONH(CH_2)_6NH_2$	1,7 ***	182	2,64 ***

* ММ концевой группы В.
** Содержание карбоксильной группы.
*** Содержание аминогрупп.

Таблица 2

Растворимость ЭД-20 в модифицированных олигомерах изобутилена

Олигомер	Растворимость (вес.%) при температуре, °С				
	20	24	40	60	80
I	–	0,72	0,96	1,09	1,94
II	–	1,81	–	2,31	2,50
III	2,37	–	–	3,48	4,81
IV	–	1,76	1,79	3,42	–
V	–	1,94	–	3,68	4,83

Взаимодействием ОИ с карбоксильными группами с гексаметилендиамином в массе при 180° синтезировали олигомеры с концевыми амидодиаминными группами (VI).

Содержание концевых функциональных групп определяли методами химического анализа [3], ММ олигомеров – эбулиоскопически. Характеристики олигомеров приведены в табл. 1.

Использовалась эпоксидная диановая смола ЭД-20 промышленной партии.

Результаты исследования растворимости ЭД-20 и ОИ приведены в табл. 2.

Анализ представленных данных показывает, что для всех олигомеров, содержащих кетонные, карбоксильные и гидроксильные группы, характерна ограниченная совместимость с эпоксидной диановой смолой (ЭД). Величина растворимости ЭД в ОИ лежит в диапазоне 0,7–5 вес.%, растворимость ОИ в ЭД чрезвычайно мала и по величине сопоставима с чувствительностью интерференционного микрометода (0,5 вес.%), вследствие чего данные о составе фазы раствора ОИ и ЭД в таблице не приведены. Растворимость ЭД в модифицированных ОИ повышается с содержанием карбоксильных групп, с ростом полярности концевых групп и снижением ММ олигомера.

Ограниченная совместимость компонентов наблюдается во всем исследованном диапазоне температур. При этом следует отметить, что с ростом температуры растворимость улучшается. Такое поведение, характерное для систем с верхней критической температурой смешения, в соответствии с термодинамикой смешения свидетельствует о том, что растворение характеризуется значениями $\Delta H_m > 0$, $\Delta S_m > 0$ [4]. Вывод об эндотермическом характере смешения согласуется с результатами расчета параметра Хаггинса $\chi_{1,2}$ (табл. 3). Расчет $\chi_{1,2}$ проводился по следующему уравнению [5]:

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

где φ_1, φ_2 – объемные доли ЭД-20 и олигомеров; V_1, V_2 – мольные объемы, x_1 – степень полимеризации эпоксидного олигомера [6].

Таблица 3

Термодинамические параметры модифицированных олигомеров изобутилена

Олигомер	$\chi_{1,2}^{25}$	χ_S	χ_H	δ_2, $\left[\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3}\right]^{0,5}$	$\theta°$
I	4,07	−1,69	5,76	17,74	507
II	3,30	—	—	—	—
III	2,90	−1,33	4,29	18,85	417
IV	3,28	−1,36	4,64	18,3	467
V	3,15	−1,41	4,56	18,4	437
ПИБ	—	—	—	17,5[7]	—

Поскольку, как отмечалось выше, величина $0{,}995<\varphi_1''<1$, вкладом членов, содержащих φ_1'' и φ_2'', можно пренебречь. Погрешность в определении $\chi_{1,2}$ при этом не превышает 1%. Учитывая, что температурная зависимость $\chi_{1,2}$ линейна в координатах $\chi_{1,2}=f(1/T)$, проводили разделение на энтальпийную и энтропийную составляющие $\chi_{1,2}=\chi_H+\chi_S$, что позволяло определить параметр растворимости модифицированных олигомеров изобутилена по известному уравнению

$$\delta_2=\delta_1-\left(\frac{\chi_H RT}{V_1}\right)^{0,5},$$

где $\delta_1=23{,}5$ $(\text{МДж/м}^3)^{0,5}$ — параметр растворимости эпоксидной смолы [7]. Результаты расчета термодинамических параметров приведены в табл. 3.

Как видно из представленных данных, модификация ОИ приводит к увеличению параметра его растворимости по сравнению с δ_2 полиизобутилена и к изменению термодинамических параметров взаимодействия модифицированных ОИ и ЭД. Параметр растворимости растет с увеличением содержания реакционноспособных концевых групп в ОИ, однако и вид группы оказывает заметное влияние. Наименьшее сродство и растворимость в ЭД наблюдается у ОИ, содержащих карбоксильную группу. Замена карбоксильной группы на гидроксильную и введение атома Cl в концевые фрагменты ОИ с карбоксильными группами благоприятствует взаимодействию и увеличивает растворимость.

Следует отметить, что улучшение взаимодействия и растворимости коррелируется с уменьшением электроноакцепторных и увеличением электронодонорных свойств концевых функциональных групп в ЭД [8].

В этой связи можно предположить, что механизм специфического взаимодействия между ОИ и ЭД принципиально аналогичен механизму взаимодействия эпоксидных смол с другими электронодонорами [9] и состоит в образовании донорно-акцепторных связей между электродонорными атомами в концевых функциональных группах ОИ и атомами кислорода в эпоксидной группе ЭД.

Следует отметить также близкие значения параметра χ_S у всех исследованных ОИ (−1,7 — −1,3), тогда как значения χ_H различаются в значительно большей степени (5,8—4,4).

Расчет значений θ-температур по температурной зависимости $\chi_{1,2}$ при условии $\chi_{кр}=0{,}5$ показывает, что даже в случае наиболее эффективной модификации ОИ совмещение с ЭД может быть обеспечено при 420° что вряд ли представляет практический интерес.

В этой связи встает вопрос о поиске путей более эффективной модификации олигомеров, в частности о том, какие группы и в каком количестве должны быть введены в молекулу олигомера для обеспечения его термодинамической совместимости с ЭД.

Учитывая, что совместимость компонентов в исследованных системах может быть описана в рамках теории Флори, решение поставленной задачи может быть проведено с использованием параметров растворимости. В этом случае необходимо решить две задачи: определить минимальное значение δ_2, при котором обеспечивается совместимость ОИ с ЭД, и количество модификатора, которое необходимо ввести в молекулу ОИ для достижения заданной величины δ_2.

Первая часть такого расчета может быть выполнена, если допустить, что χ_s при модификации не претерпевает существенных изменений. Это согласуется с данными табл. 2. Далее с помощью уравнения Флори—Шульца

$$\frac{1}{T_к}=\frac{1}{\theta}\left[1+\frac{1}{\psi_1}\left(\frac{1}{\sqrt{X}}+\frac{1}{2X}\right)\right],$$

где $T_к$ — верхняя критическая температура смешения $\psi_1=1-\chi_s$ и X — число сегментов в молекуле [8], для заданного $T_к$ может быть определена θ. Поскольку известно, что при θ-температуре $\chi_{1,2}=0{,}5$, может быть найдено

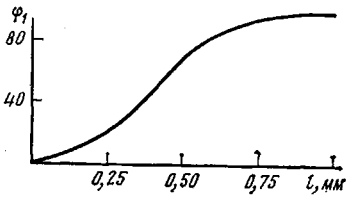

Рис. 1

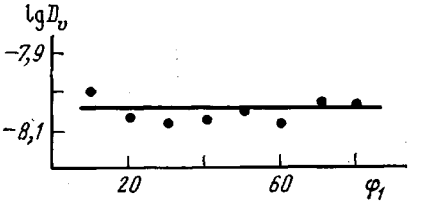

Рис. 2

Рис. 1. Кривая распределения концентрации эпоксидной смолы в зоне взаимодиффузии в системе ЭД-20 – VI при 60° и времени диффузии 6,5 ч

Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента взаимодиффузии в системе ЭД-20 – VI при 60°

значение $\chi_{1,2}$ при $T=T_к$ и, следовательно, $\chi_н=\chi_{1,2}-\chi_s$, а по уравнению (1) – δ_2.

Задаваясь $T_к=297$ К при $\chi_s=-1{,}5$, находим $\chi_н=2{,}1$ и $\delta_2=20{,}0$ $(МДж/м^3)^{0,5}$. Учитывая, что для немодифицированного полиизобутилена $\delta_2=17{,}5$ [7], такое существенное изменение параметра растворимости может быть достигнуто при введении в молекулу ОИ концевых групп с ММ, составляющей 20—40% от ММ основной цепи, что неминуемо должно приводить к существенному изменению свойств олигомеров.

В этой связи более целесообразно проведение модификации ОИ за счет обеспечения специфического взаимодействия ОИ с ЭД путем образования устойчивых молекулярных комплексов (при этом, как следует из вышеизложенного, функциональные группы ОИ должны содержать электродонорные атомы) или химического взаимодействия реакционноспособных групп ОИ и ЭД.

Принимая параметр растворимости такого соединения за аддитивную величину ($\delta_1=23{,}5$; $\delta_2=17{,}5$), находим, что для заданного $\delta_2=20{,}0$ содержание эпоксидного компонента должно составить ~41%. Для олигомера с $M_n=2{,}6\cdot10^3$ это достигается присоединением четырех молекул эпоксидной смолы.

Для проверки обоснованности предлагаемого пути обеспечения совместимости за счет реализации специфического взаимодействия между олигомером и ЭД был синтезирован ОИ с амидодиаминными группами (VI), к молекуле которого с учетом соотношения первичных и вторичных аминогрупп возможно присоединение четырех молекул ЭД. Характеристики олигомера VI представлены в табл. 1.

Проведенные исследования показали, что указанный олигомер неограниченно совместим с ЭД. Это следует из приведенных кривых распределения концентрации в зоне взаимодиффузии (рис. 1) и из концентрационной зависимости коэффициента взаимодиффузии (рис. 2).

Таким образом, введение концевых функциональных групп, обладающих способностью к специфическому взаимодействию с ЭД, позволяет достигать полной совместимости компонентов даже при большом различии в природе основной цепи олигомера и ЭД. При этом необходимая функциональность олигомера может быть рассчитана по предлагаемой схеме на основании теории растворов Флори.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабаевский П. Г., Тростянская Е. Б.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 906.
2. *Малкин А. Я., Чалых А. Е.* Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 201.
3. Химические реакции полимеров / Под ред. Феттес Е. М.: Мир, т. 1, 2, 1976.
4. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
5. Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Голд Р. М.: Химия, 1974, с. 13.
6. *Рогинская Т. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Авдеев А. А., Розенберг Б. А.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 19, № 9, с. 2111.
7. *Дринберг С. А., Ицко Э. Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1980, с. 19.
8. *Терентьев В. А.* Термодинамика донорно-акцепторной связи. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1981, с. 6.
9. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973, с. 25.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по защите металлов от коррозии

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27.VIII.1983

ON INFLUENCE OF SPECIFIC INTERACTION OF COMPONENTS ON MUTUAL SOLUBILITY OF MODIFIED OLIGOMERS OF ISOBUTYLENE AND EPOXIDE RESINS

Yemel'yanov Yu. V., Golovin V. A., Stepanov Ye. A., Beresnev V. V.

Summary

The solubility of components of systems: epoxydiane resin – oligomers of isobutylene with various reactive end groups has been studied by interference micromethod. Introducing of functional groups having the high reactivity permits to obtain the homogeneous mixtures even for sharply different nature of components. The possibility of prediction of solubility of oligomers with reactive groups on the basis of Flory theory of solutions is shown.