

УДК 541.64:532.72

## СОВМЕСТИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ- ЖИДКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ<sup>1</sup>

© 2001 г. А. Е. Чалых\*, З. А. Кочнова\*\*, Е. С. Жаворонок\*\*

\*Институт физической химии Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125820 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 21.12.2000 г.  
Принята в печать 18.06.2001 г.

Изучены процессы, происходящие при совмещении жидких карбоксилатных каучуков различной природы и диановых эпоксидных олигомеров. В интервале 291–403 К наблюдается полная совместимость карбоксилатных каучуков СКН-18-1А, СКН-26-1А и ограниченная совместимость СКД-1 с эпоксидным олигомером. Отмечено, что процесс диффузионного смешения протекает в две стадии. На первой стадии происходит чисто диффузионное смешение, и компоненты бинарных смесей ведут себя как химически инертные по отношению друг к другу. Вторая стадия характеризуется химическим взаимодействием карбоксильных и эпоксидных групп компонентов. Определены коэффициенты взаимо- и самодиффузии компонентов, энергии активации диффузии и химических процессов.

### ВВЕДЕНИЕ

Эпоксикаучуковые композиции относятся к числу материалов, представляющих значительный интерес для современного полимерного материаловедения. Они удачно сочетают в себе достоинства отдельно взятых эластомеров и эпоксидных олигомеров, обладая такими свойствами, как высокие эластичность и прочность, износостойкость и маслостойкость, бензостойкость, повышенные трещиностойкость и адгезионные свойства [1–3].

Хорошо известно, что многим эпоксикаучуковым системам свойственна ограниченная совместимость компонентов (табл. 1). Это, несомненно, влияет на выбор способов их получения, переработки и модификации [3–8]. Во всех этих исследованиях, как следует из табл. 1, использовали преимущественно бутадиен-нитрильные каучуки с концевыми карбоксильными и гидроксильными группами, вкладом которых в диффузионные и фазовые свойства систем пренебрегали. В то же

время в литературе встречаются упоминания о химических реакциях между эпоксидными и карбоксильными группами [9], которые происходят в системах как с полной, так и с ограниченной совместимостью компонентов. Это, естественно, не может не оказать влияния на термодинамику смешения компонентов и фазовый состав композиций [2].

Все сказанное свидетельствует о необходимости детального изучения совместимости эпоксидных олигомеров со статистическими сополимерами бутадиена, акрилонитрила и метакриловой кислоты, что и являлось целью настоящей работы. Эти системы представляют и самостоятельный интерес, поскольку статистически распределенные карбоксильные группы придают эпоксикаучуковой композиции ряд специфических свойств, связанных с образованием в процессе реакции отверждения взаимопроникающих сеток и гетерогенных структур [2, 8].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили диановый эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 ( $M_n = 3.9 \times 10^2$ , содержание эпоксидных групп 21.9 мас. %.) и кар-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33465).

E-mail: zhavoronok\_elena@mail.ru (Жаворонок Елена Сергеевна).

Таблица 1. Данные о совместимости каучуков и эпоксидного олигомера ЭД-20

Каучук	Совместимость	Метод определения*	Литература
ПБ, ОБ-КГГ, ОБ-ККГ	ВКTP > 453 К	ОИ	[3, 4]
ПДИ-1, ПДИ-3А	ВКTP > 453 К	»	[4]
СКД-КТР	ВКTP ~ 449 К	ОГХ	[5]
СКН-8 ККГ	ВКTP ~ 344 К	ОИ	[3, 4]
СКН-8 КТР	ВКTP ~ 350 К	ОГХ	[5]
СКН-8-к	ВКTP ~ 463 К	ОИ	[6]
СКН-14 ККГ	Полная при 293 К	»	[4]
СКН-14 КТР	ВКTP ~ 282 К	ОГХ	[5]
СКН-14-к	ВКTP ~ 328 К	ОИ	[6]
Hycar 1300 × 8	ВКTP ~ 335 К	Светопропускание	[7]
СТВН (18% AN)	ВКTP ~ 363, 393 К	»	[8]
СКН-40 ККГ	Полная при 293 К	ОИ	[4]
СКН-40 КТР	ВКTP ~ 270 К	ОГХ	[5]

Примечание. ОБ – олигобутадиен, КГГ – концевые гидроксильные группы, ККГ, КТР, к – концевые карбоксильные группы, СТВН – carboxyl-terminated butadiene-nitrile rubber (бутадиен-нитрильный каучук с концевыми карбоксильными группами).

\* ОИ – оптическая интерферометрия.

боксилсодержащие бутадиен-нитрильные олигомеры СКН-18-1А ( $M_n = 3.0 \times 10^3$ , содержание звеньев акрилонитрила 17,4 мас. %, метакриловой кислоты 5,7 мас. %), СКН-26-1А ( $M_n = 3.0 \times 10^3$ , содержание звеньев акрилонитрила 20,3 мас. %, метакриловой кислоты 5,5 мас. %) и олигобутадиеновый каучук СКД-1 также со статистическим распределением карбоксильных групп ( $M_n = 3.0 \times 10^3$ , содержание звеньев метакриловой кислоты 7,45 мас. %).

Фазовое равновесие и взаимодиффузию исследовали методом оптической интерферометрии на диффузиометре ОДА-2 в интервале 291–403 К. Верхний температурный предел выбирали исходя из данных термогравиметрических измерений, согласно которым процессы деструкции каучуков начинаются при 403 К (5 %-ная потеря массы). Методика проведения экспериментов, обработка интерферограмм, построения концентрационных профилей и расчета коэффициентов диффузии не отличалась от традиционной [10, 11]. Специфика организации экспериментов, по сравнению с выполненными ранее [3, 4], заключалась лишь в длительности наблюдения за процессом взаимодиффузии. Так, если в работах [3, 4] регистра-

цию интерферограмм прекращали сразу после разрешения всех интерференционных полос в зоне взаимодиффузии, то в нашем случае этот процесс продолжался до момента расслаивания системы.

В соответствии с требованиями методики были определены температурные зависимости показателя преломления для ЭО, карбоксилатных нитрильных каучуков и их смесей. Измерения проводили на рефрактометре ИРФ-454 в указанном выше диапазоне температур и составов. Результаты измерения представлены на рис. 1 и 2. Видно, что для всех исследованных компонентов и их смесей наблюдалась как линейные температурные зависимости показателя преломления (рис. 1), так и аддитивные зависимости этой величины от состава (рис. 2). Тот факт, что аддитивность изменения показателя преломления с составом наблюдается при выражении концентрации в массовых долях, означает минимальную контракцию удельного объема при смешении ЭО с нитрильными каучуками. Согласно работе [12], контракция характеризует специфические взаимодействия между функциональными группами компонентов.

Коэффициенты самодиффузии нитрильных олигомеров в интервале 313–358 К измеряли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля<sup>2</sup> с частотой резонанса на протонах 60 МГц и величиной амплитуды максимального градиента магнитного поля 56 Тл/м. Использовали методику двухимпульсной последовательности стимулированного эха.

Содержание карбоксильных групп определяли титрованием спиртовым раствором KOH в присутствии фенолфталеина, согласно стандартной методике [13].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные интерферограммы диффузионных зон самопроизвольного смешения олигомеров и профили распределения концентрации представлены на рис. 3 и 4. На интерферограммах в течение достаточно продолжительного времени можно четко идентифицировать три области: фазы каучука (I), эпоксидного олигомера (II) и переходной зоны – области взаимодиффузии (III). Каждая интерференционная полоса и концентрационные профили непрерывно и плавно переходят от одного компонента к другому. В то же время на интерферограммах бинарной системы СКД–ЭО (рис. 3г) внутри области взаимодиффузии отчетливо видна фазовая граница раздела, отделяющая область растворимости СКД в ЭО от области растворимости ЭО в СКД. Это свидетельствует о том, что в системах ЭО–СКН-18-1А и ЭО–СКН-26-1А имеет место полная совместимость компонентов во всем исследованном диапазоне температур и концентраций, в то время как система СКД-1–ЭО характеризуется ограниченной совместимостью компонентов.

Однако такая ситуация сохраняется лишь ограниченное время. Установлено, что при длительном наблюдении за процессом взаимодиффузии в средней области концентраций на интерферограммах систем ЭО–СКН-18-1А и ЭО–СКН-26-1А появляется зона помутнения, в пределах которой затем формируется фазовая граница раздела (рис. 3в). Поскольку эти изменения в фазовой структуре диффузионной зоны носят необратимый характер и не связаны с изменениями структуры макромолекул отдельно взятых индивидуальных компонентов [14], можно утверждать, что в системах карбоксилатные бутадиен–нитрильные олигомеры–эпоксидные олигомеры в изобарно–изотермических условиях проведения процесса смешения происходит

<sup>2</sup> Диффузиометр ЯМР ИГМП (Импульсный градиент магнитного поля) изготовлен Малым предприятием Казанского государственного университета “Магнитный резонанс”.

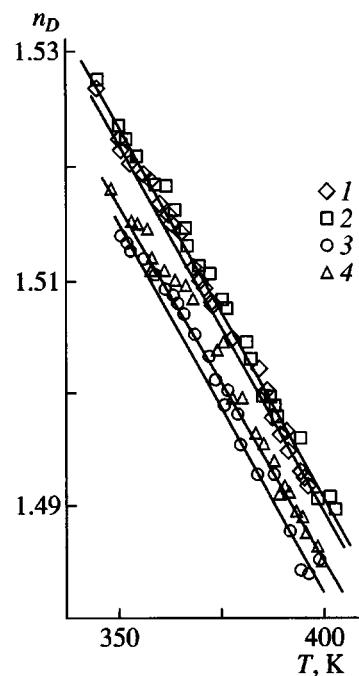


Рис. 1. Температурная зависимость показателей преломления каучуков СКН-18-1А (1), СКН-26-1А (2), СКД-КТР (3) и СКД-1 (4).

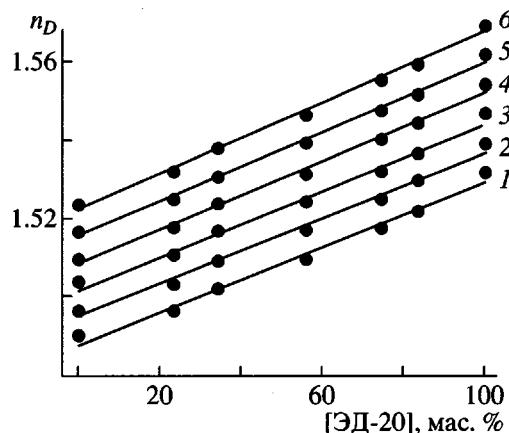
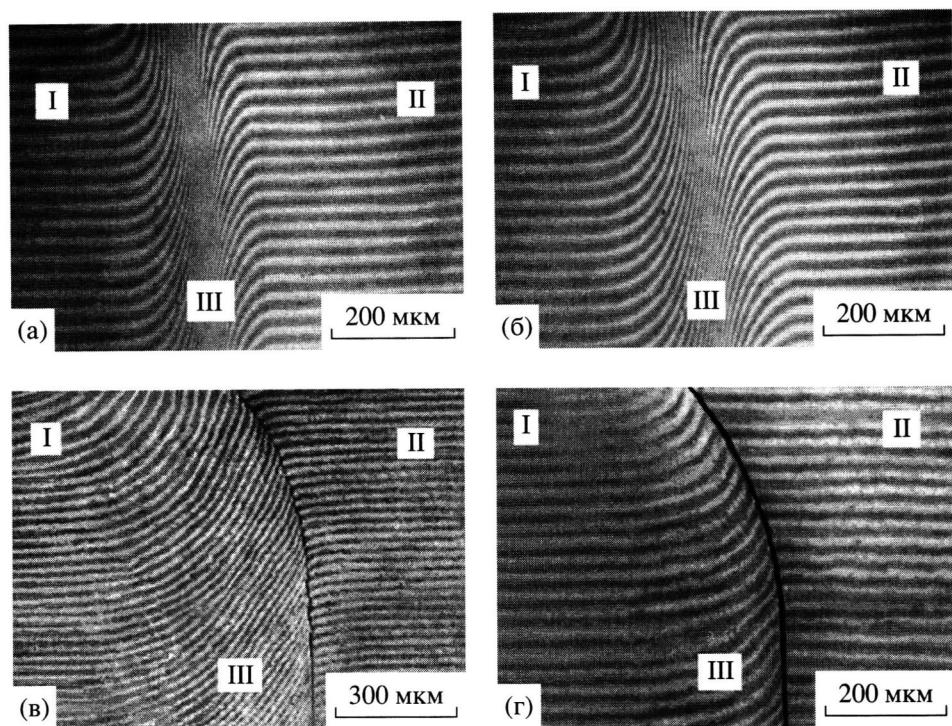


Рис. 2. Концентрационная зависимость показателя преломления для смеси СКН-26-1А–ЭД-20 при 303 (1) 323 (2), 343 (3), 363 (4), 383 (5) и 403 К (6).

самопроизвольный фазовый распад, инициированный химическим взаимодействием функциональных групп цепей олигомеров.

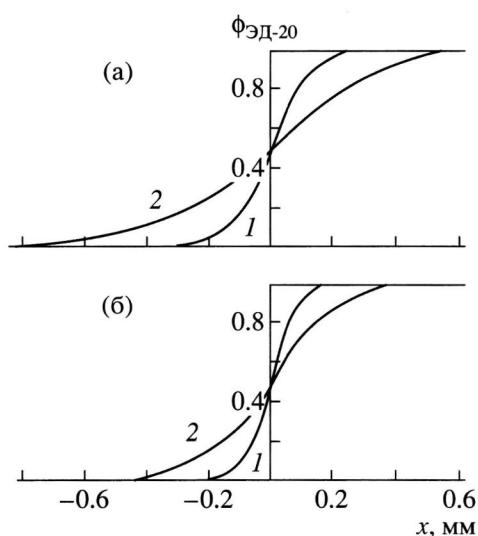
Более детальную информацию о различных стадиях взаимодействия смешиваемых компонентов можно получить из анализа профилей распределения концентрации в зонах взаимодиффузии соединенных фаз. Известно, что для диффузионного механизма смешения компонентов характерна ли-



**Рис. 3.** Интерферограммы зоны взаимодиффузии в системах: СКН-26-1А-ЭД-20 (а-в) и СКД-1-ЭД-20 (г), полученные при 393 К. Время наблюдения 9 (а), 16 (б, г) и 480 мин (в).

нейная зависимость смещения изоконцентрационных плоскостей во времени в координатах  $x_i = f(\sqrt{t})$ , где  $x_i$  – координата изоконцентрационной плоскости, а  $t$  – время [12]. Типичные зависимости  $x_i = f(\sqrt{t})$  для некоторых систем карбоксилатные бу-

тадиен-нитрильные олигомеры–эпоксидные олигомеры представлены на рис. 5. Видно, что процесс диффузионного смещения СКН и ЭО протекает по меньшей мере в две стадии. На первой наблюдается строгое соответствие экспериментальных данных зависимости  $x_i = f(\sqrt{t})$ . На второй скорость движения изоконцентрационных плоскостей замедляется. Момент перехода системы от одной стадии к другой мы обозначили, следуя предложенной в работе [15] терминологии, как некоторую критическую точку  $t^*$ , определение которой схематично представлено на рис. 5.



**Рис. 4.** Профили распределения концентрации в зоне взаимодиффузии систем СКН-18-1А-ЭД-20 (а) и СКН-26-1А-ЭД-20 (б). Температура 393 К. Время наблюдения 4 (1) и 25 мин (2).

Анализ зависимостей  $x_i = f(\sqrt{t})$  показал следующее: во-первых, такой характер кинетических кривых наблюдается только в том случае, когда в цепи эластомера присутствуют реакционноспособные группы, например, за счет введения метакриловой кислоты [16]. Во-вторых, эти изменения происходят задолго до начала фазовых и морфологических изменений в системах (отмечено стрелкой на рис. 5). В-третьих, для системы СКД-ЭО, несмотря на ограниченную совместимость компонентов, также можно выделить две стадии диффузионного смещения компонентов (рис. 5б). Наконец, протяженность первой стадии существенным образом зависит от температуры.

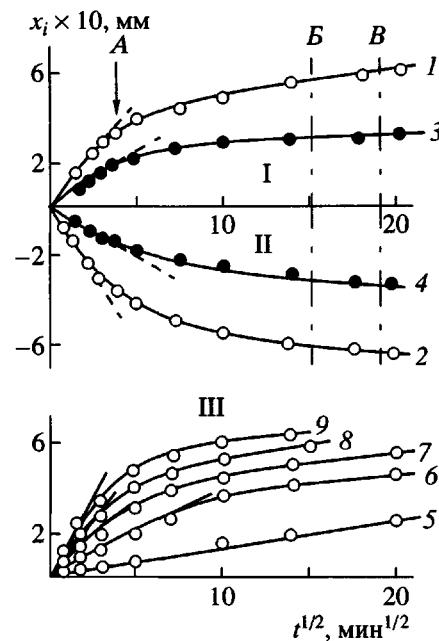


Рис. 5. Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей в зоне взаимодиффузии систем СКН-18-1А-ЭД-20 (1, 4), СКН-26-1А-ЭД-20 (2, 3) и СКД-1-ЭД-20 (5-9). Движение фронтов концентраций в фазах СКН (I), ЭО (II) и СКД (III). Температура процесса 393 (1-4), 343 (5), 363 (6), 373 (7), 393 (8) и 403 К (9). А – положение  $t^*$ , В – образование гель-фракции.

Для первой стадии процесса, на которой реализуется практически чисто диффузионное смешение компонентов, были определены концентрационные и температурные зависимости коэффициента взаимодиффузии  $D_V$ , представленные

на рис. 6. Можно видеть, что во всем исследованном интервале температур наблюдается крайне слабо выраженная концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии, что свидетельствует о достаточно большой удаленности систем ЭО–СКН-18-1А и ЭО–СКН-26-1А от верхней критической температуры смешения компонентов (ВКТР < 282 К по данным табл. 1).

На данном этапе анализа экспериментальных результатов наибольший интерес представляют предельные коэффициенты взаимодиффузии  $D_{12}$  и  $D_{21}$ , полученные экстраполяцией  $D_V$  в область разбавленных растворов СКН в ЭО (при  $\Phi_{\text{СКН}} \rightarrow 0$   $D_V \equiv D_{21}$ ) и ЭО в СКН ( $D_V \equiv D_{12}$  при  $\Phi_{\text{СКН}} \rightarrow 1$ ). Здесь индексом “2” обозначен СКН, индексом “1” – ЭО. Очевидно, что  $D_{21}$  характеризует трансляционную подвижность олигомерных молекул нитрильных каучуков среди молекул эпоксидного олигомера,  $D_{12}$  – трансляционную подвижность молекул ЭО в матрице СКН. Температурные зависимости этих коэффициентов диффузии представлены на рис. 7. Для сравнения там же приведена температурная зависимость коэффициентов самодиффузии  $D_{11}^*$  ЭД-20 [17] и  $D_{22}^*$  СКН. Как было описано ранее для систем полимер–растворитель [12],  $D_{11}^* > D_{21}$ ,  $D_{22}^* < D_{12}$ , а их отношения

$$D_{11}^*/D_{21} = 1.96 \pm 0.02 \quad (1)$$

$$D_{22}^*/D_{12} = 0.55 \pm 0.02 \quad (2)$$

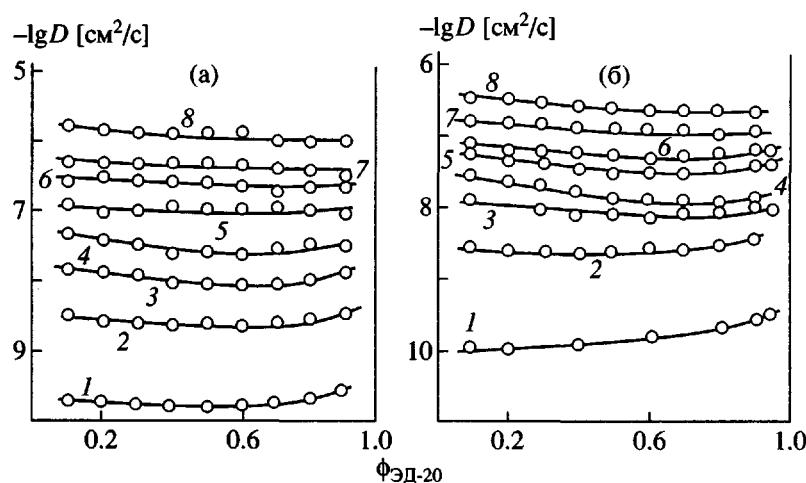


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системах СКН-18-1А-ЭД-20 (а) и СКН-26-1А-ЭД-20 (б). Температура процесса 292 (1), 308 (2), 333 (3), 343 (4), 353 (5), 373 (6), 393 (7) и 403 К (8).

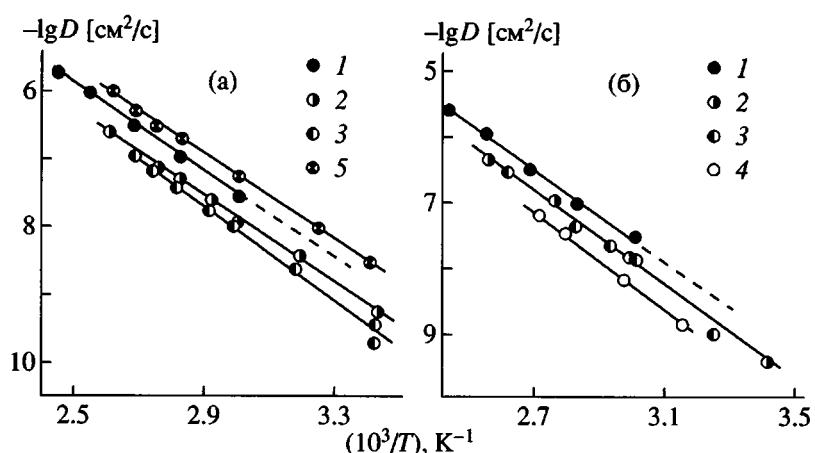


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов само- и взаимодиффузии для систем СКН-26-1А-ЭД-20 (а) и СКН-18-1А-ЭД-20 (б). 1 –  $D_{11}^*$ , 2 –  $D_{12}$ , 3 –  $D_{21}$ , 4 –  $D_{22}^*$ , 5 –  $D_{12}$  для системы СКД-1-ЭД-20.

не зависят от температуры и природы диффундирующих олигомеров и определяются лишь отношением их ММ в соответствии с уравнениями [18]

$$\frac{D_{11}^*}{D_{21}} = \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{1/3} = 1.96 \quad (3)$$

$$\frac{D_{22}^*}{D_{21}} = \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^{1/3} = 0.52 \quad (4)$$

Кажущиеся энергии активации диффузии каучуков в ЭО и самодиффузии эпоксидных олиго-

меров практически совпадают между собой:  $E_{11}^* = 61.5 \pm 1.0$ ;  $E_{12(\text{СКН-18})} = 61.3 \pm 1.0$ ;  $E_{12(\text{СКН-26})} = 61.7 \pm 1.0$  кДж/моль, в то время как кажущаяся энергия активации диффузии ЭО в карбоксилатные каучуки несколько возрастает с увеличением содержания в цепи нитрильных групп:

$$E_{21(\text{СКД})} = 60.5 \pm 1; \quad E_{21(\text{СКН-18})} = 68.0 \pm 1; \\ E_{21(\text{СКН-26})} = 70.1 \pm 1 \text{ кДж/моль}$$

Заметим, что полученные значения энергий активации близки к энергиям активации трансляционной подвижности иминоксильных радикалов в нитрильных каучуках ~70 кДж/моль [19] и энергии активации самодиффузии карбоксилатных нитрильных олигомеров  $E_{22(\text{СКН-18})}^* = 67.2$  кДж/моль.

Таким образом, на начальной стадии смешения процесс взаимодиффузии в системах ЭО-карбоксилатные нитрильные каучуки подчиняется традиционным закономерностям, характерным для любых других олигомерных систем [20].

На второй стадии при  $t > t^*$  эффективные коэффициенты диффузии, рассчитанные как по соотношению  $D_{\text{эфф}} = x^2/2t$ , так и по концентрационному профилю методом Матано–Больцмана, непрерывно уменьшаются по мере увеличения времени наблюдения (рис. 8). Интересно отметить, что изменение коэффициентов диффузии происходит во всей области составов (рис. 8). Тем не менее, основное внимание мы сосредоточили на изменении предельных коэффициентов взаимодиффузии  $D_{12}(t)$  и  $D_{21}(t)$ , поскольку только в этом случае в рамках существующих теоретических подходов можно оценить изменение ММ диффундирующей молекулы [12].

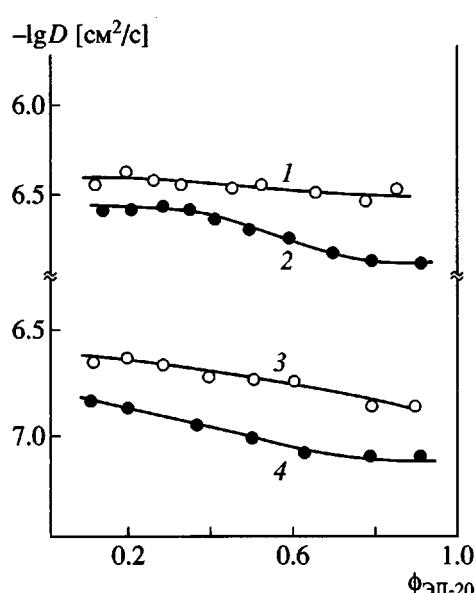
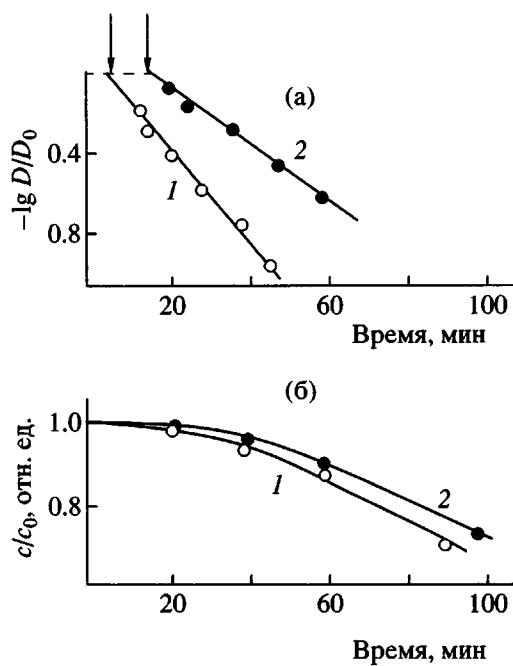


Рис. 8. Концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии в системах СКН-18-1А-ЭД-20 (1, 2) и СКН-26-1А-ЭД-20 (3, 4). Температура 393 К, время наблюдения: 1, 3 –  $t < t^*$ ; 2, 4 –  $t > t^*$  ( $t = 36$  мин).



**Рис. 9.** Изменение  $D_{12}$  (а) и концентрации карбоксильных групп (б) при стехиометрическом соотношении компонентов в процессе взаимодействия ЭО и СКН-26-1А при 393 (1) и 373 К (2). Стрелкой отмечено положение  $t^*$ .

Установлено, что изотермическая зависимость  $D_{12}(t)$  и  $D_{21}(t)$  описывается экспоненциальной зависимостью (рис. 9)

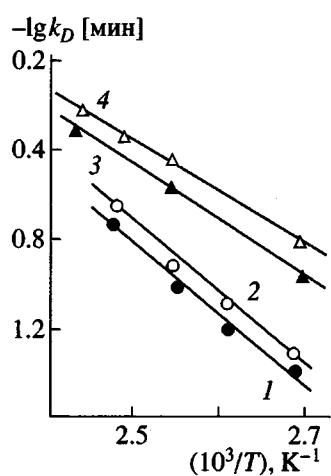
$$D = D_0 \exp(-t/k_D), \quad (5)$$

где  $D_0$  – начальный коэффициент диффузии ( $t < t^*$ ),  $k_D$  – кинетический параметр процесса, характеризующий темп снижения трансляционной подвижно-

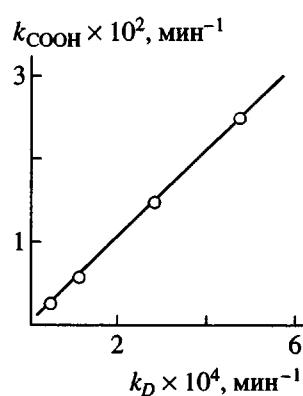
сти компонентов в зоне смешения. Эта формула качественно правильно отражает основные закономерности трансляционной подвижности компонентов в системе ЭО–СКН: существование каждого индукционного периода ( $t < k_D$ ) с практически постоянными, но изменяющимися при химическом взаимодействии  $D_{12}$  и  $D_{21}$ , переходный процесс в области  $t \sim k_D$  и достаточно резкое уменьшение диффузионной подвижности в области однофазного состояния смесей при  $t > k_D$ .

Из экспериментальных данных в координатах  $\ln D/D_0 - t$  (рис. 9) были определены значения кинетического параметра  $k_D$  при различных температурах. Как видно из рис. 10, зависимость  $k_D(T)$  можно представить обычным экспоненциальным выражением, отражающим активационную природу химического процесса взаимодействия карбоксильных и эпоксидных групп, который приводит к понижению  $D_{12}$  и  $D_{21}$ . Возможность такого хода процесса подтверждают три факта: результаты определения расхода карбоксильных групп (рис. 9); линейная корреляция между параметром  $k_D$  и кинетической константой скорости реакции  $k_{\text{COOH}}$ , рассчитанной по расходу карбоксильных групп (рис. 11); близость кажущихся энергий активации этих процессов (табл. 2).

Практический интерес в кинетических, термодинамических и фазовых измерениях представляет критическая точка, соответствующая моменту начала явных изменений трансляционной подвижности компонентов как в фазе нитрильного каучука, так и в фазе эпоксидного олигомера. Температурная зависимость  $t^*$ , как и любого другого кинети-



**Рис. 10.** Температурная зависимость кинетической константы  $k_D$  в уравнении (5), рассчитанной по  $D_{12}$  (1, 2) и  $D_{21}$  (3, 4) для систем СКН-26-1А–ЭД-20 (1, 3) и СКН-18-1А–ЭД-20 (2, 4).



**Рис. 11.** Корреляционная зависимость между константой скорости реакции  $k_{\text{COOH}}$ , рассчитанной по расходу карбоксильных групп и временем параметром  $k_D$ , определенным по зависимости коэффициента взаимодиффузии  $D_{21}$  от времени.

Таблица 2. Кажущаяся энергия активации процессов, происходящих при смешении СКН-26-1А и ЭД-20 при  $t > t^*$ 

Процесс	$E_a$ , кДж/моль	Параметр, по температурной зависимости которого определяли энергию активации
Химическая реакция	67.4	Коэффициент взаимодиффузии $D_{12}$
	54.0	Коэффициент взаимодиффузии $D_{21}$
	65.8	Скорость расходования групп $\sim \text{COOH}$
Диффузия и химическая реакция	59.6	Критическое время $t^*$

ческого параметра процесса, описывается экспоненциальной зависимостью (рис. 12)

$$t^* = B \exp(E_a/RT), \quad (6)$$

где  $B$  – константа,  $E_a$  – эффективная энергия активации, отражающая совокупность явлений, ответственных за изменение парциальной трансляционной подвижности компонентов. Численные значения  $E_a$  приведены в табл. 2. Видно, что они близки к кажущимся энергиям активации, рассчитанным по температурным зависимостям констант скорости реакции расхода карбоксильных групп  $k_{\text{COOH}}$ . Важным моментом при анализе температурной зависимости  $t^*$  также является то, что при температурах выше 403 К  $t^* \rightarrow 0$ , т.е. взаимодействие эпоксидных и карбоксильных групп происходит “без индукционного периода”. Этот результат необходимо учитывать при изучении фазовых равновесий и построении диаграмм фазового состояния.

Можно полагать, что при  $t > t^*$  в начале второй стадии процесса происходит удлинение цепи эпоксидного олигомера, диффундирующего в фазе СКН за счет присоединения к ней цепи карбоксилатного каучука, и наоборот – удлинение цепи

СКН за счет присоединения олигомерных молекул ЭО. Фактически на этом этапе мы регистрируем диффузию образовавшегося продукта в среду чистого компонента. Поскольку все указанные процессы происходят в растворах незацепленных макромолекул [21], изменение  $D_{12}(t)$  и  $D_{21}(t)$  можно описать, используя соотношения

$$D_{12}(t) \equiv \frac{D_{12}(0)}{M_1(t)} M_1(\varphi) \quad (7)$$

$$D_{21}(t) \equiv \frac{D_{21}(0)}{M_2(t)} M_2(\varphi) \quad (8)$$

Здесь  $M_1$  и  $M_2$  – молекулярные массы эпоксидного олигомера и нитрильного каучука соответственно. По этим формулам и численным значениям  $D_{12}(t)$  и  $D_{21}(t)$  были оценены ММ диффундирующих продуктов реакции в фазу эпоксидного олигомера и нитрильного каучука. Полученные зависимости, представленные на рис. 13, наглядно иллюстрируют изменение ММ продукта на основе ЭО и нитрильного каучука в результате взаимодействия их функциональных групп.

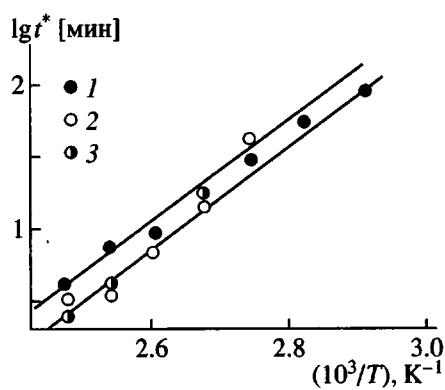


Рис. 12. Температурная зависимость критического времени начала реакции для ЭО с каучуками СКД-1 (1), СКН-18-1А (2) и СКН-26-1А (3). Прямые ограничивают коридор изменения значений.

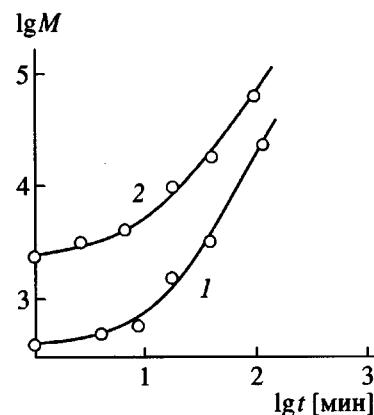


Рис. 13. Изменение ММ продукта на основе ЭД-20 (1) и СКН-18-1А (2), диффундирующих в противофазах и рассчитанных по  $D_{12}$  и  $D_{21}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubber-Modified Thermoset Resins / Ed. by Riew C.K., Gillham J.K. Adv. Chem. Ser. V. 208. Washington DC: Am. Chem. Soc., 1984.
2. Сорокин Г. А. Новые материалы и новые технологии. М.: Всесоюзный научно-технический информационный центр, 1988. Вып. 27. С. 135.
3. Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
4. Чалых А.Е., Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Авдеев Н.Н., Матвеев В.В., Розенберг Б.А. // Пласт. массы. 1981. № 4. С. 25.
5. Эбич Ю.Р., Олянюк В.И., Мокиенко Е.А. // Вопр. химии и хим. технологий. 1990. № 92. С. 106.
6. Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Богданова Л.М., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1979.
7. Kim D. H., Kim S. C. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 5. P. 289.
8. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 128. P. 97.
9. Кочнова З.А., Шмаленко А.С., Цейтлин Г. М. // Лакокрасочные материалы. 1997. № 11. С. 6.
10. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
11. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов Вс.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. Препринт ИФХ РАН 3d-96. М., 1996. 36 с.
12. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
13. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
14. Шмалий О.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1995.
15. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
16. Авдеев Н.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1990.
17. Чалых А.Е., Шмалий О.Н., Чертков В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1736.
18. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
19. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
20. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров: Термодинамика, кинетика, структура. М.: Наука, 1998.
21. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Садомодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.

## Compatibility and Diffusion in Epoxy Oligomer–Liquid Carboxylated Rubber Systems

A. E. Chalykh\*, Z. A. Kochnova\*\*, and E. S. Zhavoronok\*\*

\*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

\*\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125820 Russia

**Abstract**—Processes occurring during the mixing of carboxylated rubbers of different natures and Bisphenol A-based epoxy oligomers were studied. Complete compatibility of carboxylated rubbers (SKN-18 and SKN-26) and incomplete compatibility of polybutadiene rubber (SKD-1) with an epoxy oligomer are observed within the temperature range from 291 to 403 K. It was noted that the process of diffusion mixing proceeds in two stages. At the first stage, a purely diffusion mixing occurs and the components of binary mixture are chemically inert with respect to each other. The second stage is characterized by chemical interaction between the carboxyl and epoxy groups of the components. The coefficients of self-diffusion and interdiffusion and the activation energies of diffusion and chemical processes were determined.