

12. Берлин Ад. А., Розенберг Л. В. Об эмульсионной полимеризации акриловых мономеров.—Высокомолекуляр. соединения. Б, 1974, 16, №3, с. 217—220.
13. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / В. И. Елисеева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев.—М.: Химия, 1976.—240 с.
14. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R. Termination by primary radicals in vinyl polymerization.—Trans.—Faraday Soc., 1959, 55, N8, p. 1451—1460.
15. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Кинетика полимеризационных процессов.—М.: Химия, 1978.—320 с.
16. Золднерс Ю. А., Сурна А. Я., Тирзиня Ю. Э. Влияние лигнина на термохимическую полимеризацию мономеров. I. Влияние щелочного лигнина березы на полимеризацию стирола в растворе ДМСО.—Химия древесины, 1975, №5, с. 116—122.

Львовский  
политехнический институт

Поступила  
15 апреля 1982 г.

УДК 541.64:536

## СОВМЕСТИМОСТЬ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА РЕЗОРЦИНА С ОЛИГОМЕРНЫМИ КАУЧУКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

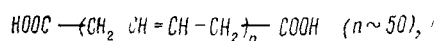
Г. В. Высоцкая, Р. А. Веселовский, Ю. С. Кочергин, Ю. С. Зайцев, Т. Л. Маковецкая

Существенным недостатком эпоксидных полимеров является хрупкость и склонность к зарождению и росту трещин. Это ограничивает их применение в качестве связующих для армированных волокнами пластиков, а также клеев. Для повышения стойкости эпоксидных полимеров к растрескиванию в них обычно вводят пластификаторы, отвердители, придающие гибкость отвержденным полимерам, или используют эластичные эпоксидные смолы. Подобные методы модификации эпоксидных полимеров, приводящие к образованию однородных структурных систем, не позволяют, однако, получить конструкционные материалы с высокими физико-механическими свойствами вследствие существенного снижения твердости и теплостойкости.

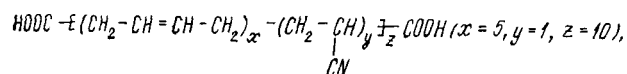
Избежать недостатков, присущих этим методам, можно, применяя низкомолекулярные каучуки с концевыми реакционно-способными группами [1—3]. Образующийся при отверждении эпоксидной смолы, модифицированной низкомолекулярными каучуками, полимер имеет микрогетерогенную структуру, характерной особенностью которой является наличие частиц каучука размером 1—5 мкм в эпоксидной матрице. Теплостойкость и твердость полимера при таком способе модификации изменяются незначительно. Существенно возрастает работа разрушения материала [2—4].

Физико-механические свойства многокомпонентных полимерных систем обусловлены их фазовым составом, который зависит от термодинамической совместимости компонентов. В данной работе мы впервые исследовали термодинамическую совместимость эпоксидного олигомера на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГР) с низкомолекулярными каучуками различной полярности и изучили влияние полярности каучука на совместимость с бисимидазолином себаценовой кислоты, применяемой в качестве сшивающего агента для эпоксидной смолы на основе ДГР. Для этого использовали метод обращенной газовой хроматографии. Способ приготовления образцов для исследования и методика проведения газо-хроматографических экспериментов подробно описаны в работе [5]. В качестве диглицидилового эфира резорцина был взят промышленный олигомер марки УП-637 с молекулярной массой 220 и эпоксидным числом 33,4. В качестве олигомерных каучуков использованы жидкие полибутадиеновые каучуки с концевыми карбоксильными группами: каучук СКД КТР с молекулярной массой ~2800

и содержанием карбоксильных групп 2,8 %:



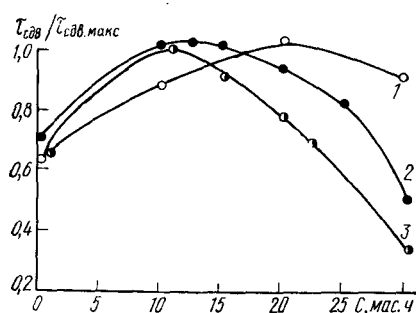
полибутадиенакрилонитрильный каучук СКН-10 КТР с молекулярной массой  $\sim 3000$  и содержанием карбоксильных групп 2,8 %:



а также каучук СКН-30 КТР с молекулярной массой 3200 и содержанием карбоксильных групп 2,8 %.

Отверждающим агентом служил бисимидазолин на основе себаценовой кислоты и диэтилентриамина, модифицированного метилметакрилатом, промышленной марки УП-0639 с молекулярной массой  $\sim 520$ .

Адгезионные свойства, определяемые величиной прочности при сдвиге  $\tau_{\text{сдв}}$ , имеют экстремальный характер, причем положение максимума на оси концентраций зависит от полярности вводимого каучука (рис. 1).



Так, кривая для композиций, содержащих добавки СКД КТР (содержание акрилонитрила равно 0), имеет максимум при массовом числе 20, в то время как для композиций на ос-

Рис. 1. Зависимость  $\frac{\tau_{\text{сдв}}}{\tau_{\text{сдв, макс}}}$  от количества каучука  $C$  при  $20^\circ$ . Содержание акрилонитрила, %: 1—0; 2—10; 3—30.

нове СКН-10 КТР — при 13—15 и для СКН-30 КТР — при 10 (то есть максимум адгезионной прочности с увеличением полярности каучука сдвигается в сторону меньших концентраций). Для образования химических связей между молекулами каучука и эпоксидным олигомером предварительно проводили реакцию этерификации с карбоксильными группами при  $160^\circ$  в течение 2 ч [6].

Наше исследование связано с изучением закономерностей процессов модифицирования эпоксидных полимеров каучуками. Для смесей олигомеров эпоксидная смола — каучук в условиях, при которых реакция этерификации протекать не может, нами были определены параметры термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}^*$  между указанными компонентами по уравнению, описанному в работах [7, 8]. Согласно теории [9], компоненты термодинамически совместимы, если  $\chi_{23}^* < (\chi_{23}^*)_{\text{кр}}$ .

Зависимость  $\chi_{23}^*$  от состава для смеси эпоксидная смола УП-637 — каучук СКД КТР при 50, 60 и  $110^\circ$  представлена на рис. 2, а. Как видно, при комнатной температуре компоненты термодинамически несовместимы, в то же время с уменьшением температуры параметры  $\chi_{23}^*$  растут, то есть термодинамическая устойчивость системы уменьшается при понижении температуры. Из общих термодинамических представлений известно, что в термодинамически неустойчивых системах происходит микро- или макрорасслоение системы на две фазы в зависимости от удаленности системы от состояния термодинамического равновесия. В приложении к системе УП-637 — СКД КТР это означает, что в смеси протекают процессы преимущественной агрегации молекул, являющиеся причиной возникновения микрогетерогенной структуры системы.

Зависимость  $\chi_{23}^*$  от состава для смеси УП-637 — СКН-10 КТР представлена на рис. 2, б. Повышение температуры для данной системы способствует улучшению термодинамической совместимости. Можно выделить концентрационные интервалы, в которых компоненты термодинамически совместимы или несовместимы. При содержании каучука

СКН-10 КТР до 5 % система термодинамически совместима (при 50°), с дальнейшим его повышением  $\chi_{23}^* > (\chi_{23}^*)_{кр}$ , то есть система становится двухфазной, несовместимой. Для смеси УП-637 — СКН-30 КТР концентрационная зависимость  $\chi_{23}^*$  представлена на рис. 2, в. Данная система термодинамически совместима до содержания каучука 40 % (при 50°), с уменьшением температуры параметры  $\chi_{23}^*$  растут.

Таким образом, анализ концентрационной зависимости  $\chi_{23}^*$  эпоксидная смола УП-637 — каучуки различной полярности показал, что

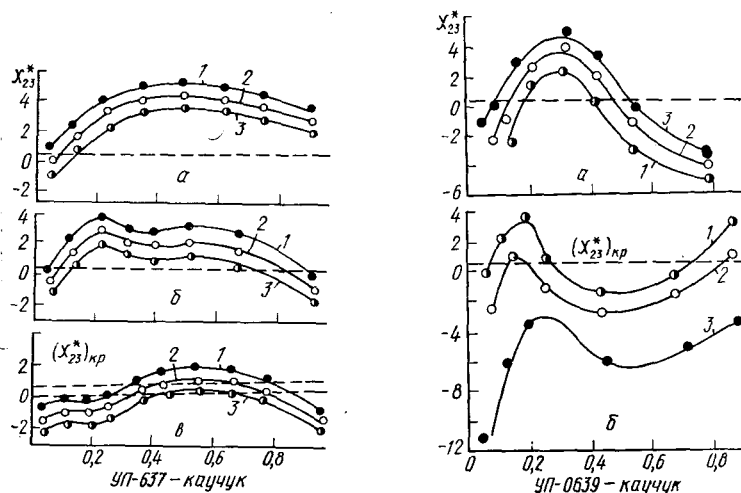


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров  $\chi_{23}^*$  для смеси эпоксидной смолы УП-637 с СКД КТР (а); СКН-10 КТР (б) и СКН-30 КТР (в) при различной температуре, °С: 1—50; 2—60; 3—110. Сорбат — бензол.

Рис. 3. Концентрационная зависимость параметров  $\chi_{23}^*$  для смеси отвердителя УП-0639 с СКД КТР (а), СКН-30 КТР (б) при различной температуре, °С: 1—50; 2—60; 3—110. Сорбат — бензол.

природа каучука значительно влияет на его совмещение с эпоксидным олигомером. Увеличение полярности каучука приводит к расширению области гомогенного смешения, что хорошо согласуется с результатами исследований [10—11], где интерференционным микрометодом было изучено фазовое равновесие эпоксидных композиций на основе ДГР с карбоксилатными каучуками.

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. На физико-механические свойства изучаемых эпоксидных полимеров несомненное влияние будет оказывать совместимость используемых модификаторов с применяемым сшивающим агентом УП-0639.

Температурная зависимость  $\chi_{23}^*$  от состава для системы УП-0639 — каучук СКД КТР представлена на рис. 3, а. Как видно, значения  $\chi_{23}^*$  увеличиваются с ростом температуры, что является критерием наличия в данной системе нижней критической температуры смешения (НКТС). Увеличение полярности модификатора (рис. 3, б) приводит к сужению области гомогенного смешения. Так, при использовании в качестве модификатора СКД КТР исследуемые компоненты совместимы до 20 % содержания каучука (при 50°), при использовании СКН-30 КТР — лишь до 5 % содержания каучука (при 50°).

Таким образом, экстремальные изменения адгезионных показателей для эпоксидного полимера на основе ДГР, модифицированного жидкими карбоксилатными каучуками с различным содержанием акрилонитрила в значительной степени определяются термодинамической совместимостью компонентов системы, которая зависит от температуры, состава и полярности каучука.

1. Dringes K. Die Rolle des elastomeren in elastomer-modifizierten Kunststoffen.— *Kautsch und gummi, Kunst.*, 1979, 32, N 10, p. 748—756.
2. Бабаевский П. Г., Тростянская Е. Б. Поверхностная энергия разрушения отвержденных эпоксидных смол.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1975, 17, № 4, с. 906—912.
3. Bucknall C. B., Yoshii T. Relationship between structure and mechanical properties in rubber toughened epoxy resins.— *Brit. Polym. J.*, 1978, 10, N 7, p. 53—59.
4. Manzione L. T., Gillham J. K. Rubber modified epoxies. Morphology and mechanical properties.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, N 3, p. 907—919.
5. Нестеров А. Е., Лунатов Ю. С. Применение обращенной газовой хроматографии для исследования полимеров.— В кн.: *Новые методы исследования полимеров*. Киев: Наук. думка, 1975, с. 66—93.
6. Paul N. C., Richards D. H., Thompson A. Aliphatic amine cured rubber modified epoxide adhesive. 1. Preparation and preliminary evaluation resins at a room temperature cure.— *Polymer*, 1977, 18, N 8, p. 945—950.
7. Высоцкая Г. В., Нестеров А. Е., Веселовский Р. А. Совместимость эпоксидной смолы с поверхностно-активным веществом и свойства композитов, отвержденных в их присутствии.— *Композиц. полимерн. материалы*, 1980, вып. 7, с. 11—15.
8. Нестеров А. Е., Лунатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров.— Киев: Наук. думка, 1976.—128 с.
9. Flory P. J. Principles of polymer chemistry.— Ithaca: Carnell. univ. press, 1953.—258 p.
10. О механизме формирования структуры эпоксидно-каучуковых композиций / Г. Ф. Рогинская, В. П. Волков, А. Е. Чалых и др.— *Докл. АН СССР*, 1980, 252, № 2, с. 402—405.
11. Влияние химической природы олигомерных каучуков на фазовое равновесие в эпоксидно-каучуковых системах / Г. Ф. Рогинская, В. П. Волков, А. Е. Чалых и др.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1979, 21, № 9, с. 2111—2116.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила  
23 апреля 1982 г.

---

В 1983 г. В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА» ВЫЙДЕТ КНИГА:

---

**Бабичев Ф. С., Ковтуненко В. А.**

**ХИМИЯ ИЗОИНДОЛА И ЕГО КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ.**

18 л, 3 р. 10 к.

В книге рассмотрены вопросы получения изоиндола и его производных (приведены наиболее общие методики и сводные таблицы веществ с указанием метода их синтеза), ароматичности изоиндола по сравнению с другими орто-хиноидными гетероциклами. Описаны физические и химические свойства изоиндолов, а также методы получения и свойства конденсированных систем, содержащих ядро изоиндола. Показана возможность практического применения изоиндолов в фармакологии и биохимии.

Для химиков-органиков, биохимиков, фармакологов, специалистов в области химии гетероциклических соединений, а также студентов старших курсов соответствующих специальностей.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА ИЗДАНИЕ ПРИНИМАЕТ КНИЖНЫЙ МАГАЗИН ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКОВА ДУМКА» (252001, КИЕВ-1, ул. КИРОВА, 4), КОТОРЫЙ ВЫСЫЛАЕТ КНИГИ ИНОГОРОДНИМ ЗАКАЗЧИКАМ НАЛОЖЕННЫМ ПЛАТЕЖОМ.

---