

Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2017. №1. С. 88-95

УДК 544.015.4:544.016.2:678

ИНДУЦИРОВАННОЕ РЕАКЦИЕЙ ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ В КАУЧУК-ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

В.В. Мужев, В.П. Бойко, В.Д. Мышак, В.К. Грищенко,
А.Е. Нестеров

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины; г. Киев

Получена диаграмма фазового состояния (кривая точек помутнения) для смеси карбоксилированного сополимера изопрена с акрилонитрилом (10 масс. % АН, $M_n=2800$) с эпоксидиановой смолой DER-331. Показано, что смесь сополимер/DER-331 имеет две верхние критические температуры смешения (ВКТС). Бимодальность кривой точек помутнения обусловлена бимодальностью молекулярно-массового распределения DER-331. Изучены процессы индуцированного реакцией фазового разделения для смесей сополимера с эпоксидиановой смолой составов 30/70 и 85/15. Показано, что для обеих смесей фазовое разделение происходит в несколько стадий: в начале по механизму спиноподобного распада, а по мере протекания реакции происходит распад спиноподобных структур и формируется периодическая глобулярная структура с однородным распределением глобул по размерам. Для смеси состава 85/15 с увеличением степени конверсии и повышении ВКТС наблюдается вторичное промежуточное фазовое разделение по спиноподобному механизму.

Ключевые слова: каучук-эпоксидные композиции, индуцированное реакцией фазовое разделение, структура, свойства.

Неослабевающий интерес к изучению процессов формирования структуры и свойств эпокси-каучуковых и каучук-эпоксидных композиций обусловлен их широким практическим использованием в самых различных областях техники и промышленности. В эпокси-каучуковых композициях малые добавки каучуков используются для повышения их физико-механических свойств, в частности, ударопрочности и исследованию процессов формирования структуры посвящено большое количество работ [1; 2]. В отличие от них свойства каучук-эпоксидных систем, содержащих значительное количество каучука, изучаются в основном либо с точки зрения химической природы протекающих в них процессов, либо химического взаимодействия компонентов [3; 4]. При этом практически не исследуются термодинамические характеристики таких систем, в частности, индуцированное реакцией фазовое разделение, с которым связано формирование структуры, а следовательно, и их физико-

механические свойства. Между тем, изучение каучук-эпоксидных композиций, отверждаемых аминными отвердителями, позволяет получать материалы с ценными свойствами. Введение в каучук менее 50 масс. % эпоксидного олигомера для отверждения смеси по эпоксидным группам приводит к повышению динамической выносливости, физико-механических и эксплуатационных свойств [5].

Все такого рода композиции представляют собой последовательные полу-ВПС, как правило, с гетерогенной структурой, формирование которой определяется одновременно протекающими процессами сшивки и фазовым разделением в результате увеличения межфазного натяжения [1; 6]. Исходные смеси – это системы с ВКТС. Отверждение таких смесей осуществляется из исходного однофазного состояния при постоянной температуре. В процессе реакции непрерывно увеличивается молекулярная масса эпоксидиановой смолы, достигая значения, при котором начинается фазовое разделение из-за уменьшения комбинаторной энтропии смешения. Заканчивается этот процесс образованием фазово-разделенной сетчатой структуры, характеристики которой зависят от температуры проведения реакции, состава исходной смеси, активности отвердителя, механизма фазового разделения и т.п. [1; 6]. Степень усиления свойств зависит от числа фазово-разделенных частиц, их размеров, распределения по размерам и межфазной адгезии [1; 7].

Цель данной работы – получение фазовой диаграммы, изучение кинетики фазового разделения и формирования структуры в процессе индуцированного реакцией фазового разделения, а также свойства полученных продуктов.

Объектом исследования были смеси карбоксилированного сополимера изопрена с акрилонитрилом СТПИ-НК-10 (10 масс. % АН, $M_n=2800$ – эбуллиоскопия, % -COOH - 3,24) [8] с эпоксидиановой смолой DER-331 (Dow Chemical Company, $M_n=395$). Молекулярно-массовое распределение (ММР) DER-331 определяли методом гельпроникающей хроматографии на приборе Waters Breeze GPC. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран, скорость течения 1.0 мл/мин, колонки Waters StyragelTM HT6E, при концентрации образца 4÷5 мг в 4 мл (0.1%). Реакцию отверждения смесей проводили по механизму полимеризации при температуре 70 °С. В качестве отвердителя использовали 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол 1 масс. %. При этой же температуре изучали кинетику фазового разделения в процессе реакции для смесей с 30 и 85 масс. % СТПИ-НК-10. Температуры начала фазового разделения (точки помутнения) определяли на фотоэлектрическом нефелометре ФЭК-56 как при нагревании, так и при охлаждении смесей (рис.1). Процессы фазового

разделения и растворения были обратимы, что типично для олигомерных смесей [9].

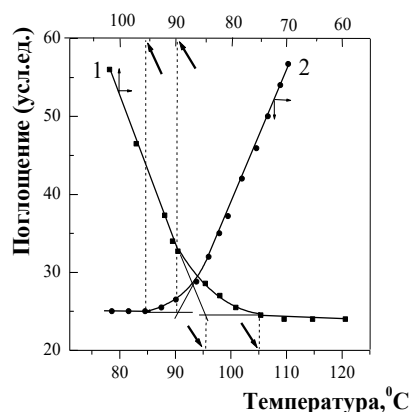


Рис. 1. Примеры определения температур начала фазового разделения (точек помутнения) при нагревании (1) и охлаждении (2) смеси 65/35 СТPI-NK-10/DER 331

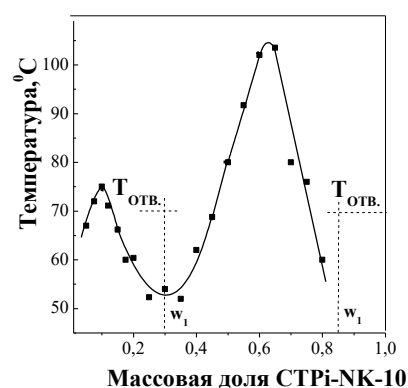


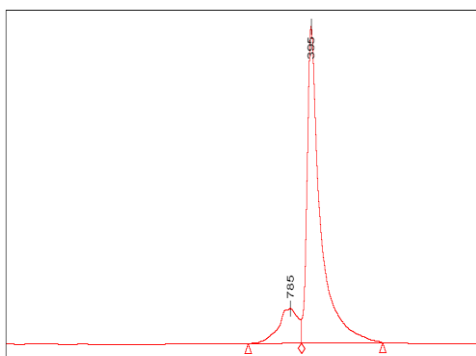
Рис. 2. Диаграмма фазового состояния (кривая точек помутнения) смесей СТPI-NK-10 с DER-331

Полученная таким образом фазовая диаграмма (кривая точек помутнения) для этих смесей приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, это система с двумя ВКТС. Отметим, что бимодальные диаграммы и кривые точек помутнения были получены в работе [10] для олигомерных смесей полистирола с полиизобутиленом, смесей олигомера полиэфиримида с частично конверсированной эпоксидной смолой в работе [11], а также для смесей олигомеров полиэфиримида с бисфенол А дицианатом в работе [12]. Для интерпретации бимодальной формы бинодалей и кривых точек помутнения авторы работы [10] применили основные концепции новой теории Хаггинса, используя выражение для температурной и концентрационной зависимости параметра термодинамического взаимодействия, учитывающее влияние окружения полимерных сегментов на их гибкость. Авторы же работы

[12] бимодальность кривой точек помутнения приписали бимодальному ММР эпоксидиановой смолы, при котором сосуществуют олигомергомологи (димеры, тримеры и т. д.) с мономером. Бимодальность кривой точек помутнения, полученную нами для смесей СТPI-NK-10 с DER-331, также можно приписать бимодальному ММР DER-331 (рис.3), характеристики которого приведены в табл. 1.

Таблица 1
 Параметры ММР DER-331 и ее количественный состав

Пик	M_n	M_w	M_w/M_n	%
I	852	955	1.120	14.10
II	298	336	1.130	85.90



Р и с. 3. Гельхроматограмма DER-331.

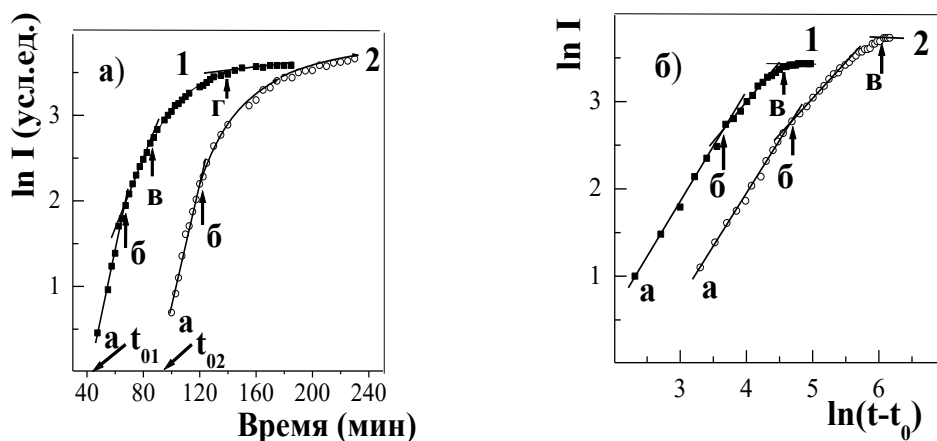


Рис. 4. Зависимость $\ln I=f(t)$ (а) и $\ln I=f[\ln(t-t_0)]$ (б) для смесей 85/15 (1) и 30/70 (2) СТPI-NK-10/DER-331 при температуре 70 °С. t_{01} , t_{02} – время начала фазового разделения

Кинетику индуцированного реакцией фазового разделения и формирование структуры исследовали для смесей СТPI-NK-10 с DER-331 составов 85/15 и 30/70 при 70 °С путем измерения зависимости мутности смесей от времени реакции (рис. 4). Как видно из рис. 2, что при температуре 70 °С исходные смеси этих составов гомогенны. В процессе реакции с увеличением молекулярной массы эпоксидной смолы увеличивается температура фазового разделения смесей, и система входит в область двухфазного состояния, где происходят процессы фазовое разделения, о чем свидетельствует увеличение мутности смесей (рис. 4). Как видно на рис. 4 а, на кривой полулогарифмической зависимости мутности от времени реакции для смеси состава 85/15 имеются несколько участков, свидетельствующих о том, что фазовое разделение в процессе реакции протекает в несколько стадий. Так, на первой стадии из-за низкой вязкости смеси фазовое разделение протекает по механизму спиноподобного распада (прямолинейные участки а-б и б-в на зависимости $\ln I=f(t)$). При дальнейшем протекании реакции, поскольку в данном случае фазовое разделение протекает до начала гелеобразования и фиксации структуры, из-за увеличения межфазного натяжения происходит распад спиноподобных структур с образованием глобул. Размеры глобул растут – участок в-г на кривой 1 и б-в на кривой 2 зависимости $\ln I=f(t)$ рис. 4 а и вторые прямолинейные участки на кривых зависимости $\ln I=f[\ln(t-t_0)]$ рис. 4 б. После распада формируется редкосшитая периодическая глобулярная структура с диаметром глобул несколько микрометров с однородным распределением их по размерам (рис. 5).

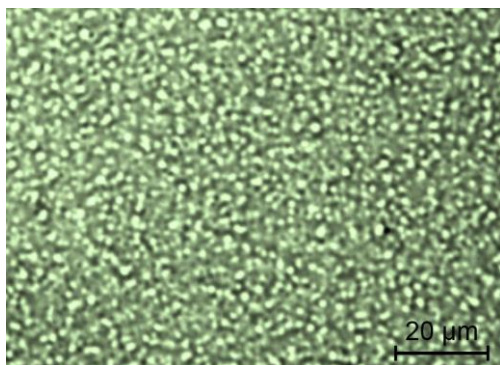
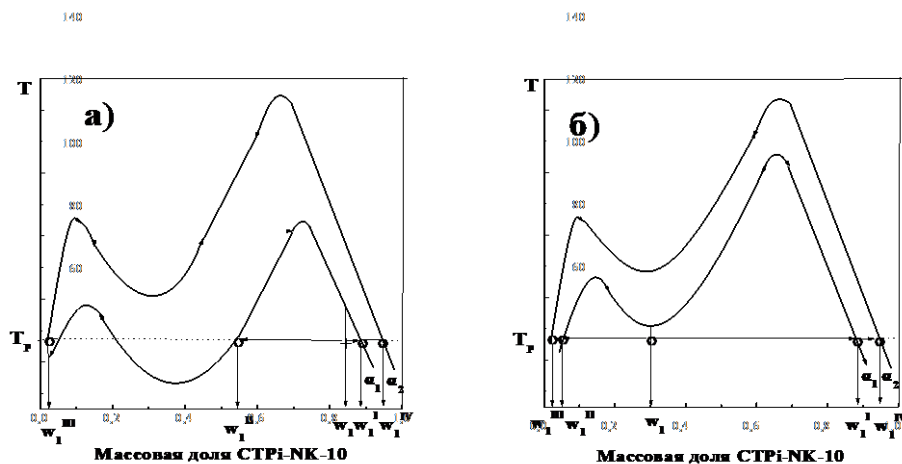


Рис. 5. Микрофотография отвердевшей смеси 85/15 СТPI-NK-10 / DER-331

Для смеси состава 30/70 процессы фазового разделения и формирования структуры протекают аналогично, за исключением одной из стадий спиноподобного распада (рис. 6).

Схематически изменение ВКТС смесей и происходящее при этом фазовое разделение смесей исходных составов 85/15 и 30/70 в процессе

реакции может быть представлен следующим образом [11] (рис. 6 а, б). Как было уже отмечено на рис. 2, при температуре реакции исходные смеси как состава 85/15, так и состава 30/70 гомогенны. В процессе реакции для смеси состава 85/15 (состав w_1 на рис. 6 а) при достижении степени конверсии α_1 , когда система достигает температуры фазового разделения и входит в двухфазную область, из-за низкой вязкости происходит макромасштабное фазовое разделение доменов с составами w_1^I и w_1^{II} по спинодальному механизму (участок а-б кривой зависимости $\ln I=f(t)$ на рис. 4, кривая 1) [6]).



Р и с. 6. Схематическое представление изменения ВКТС и процессов фазового разделения смесей 85/15 (а) и 30/70 (б) STPI-NK-10/DER-331

В дальнейшем протекании реакции и достижении степени конверсии α_2 происходит изменение состава фазы w_1^{II} от w_1^{II} до w_1^{III} и w_1^{IV} подобно второму температурному скачку для смесей полимеров [13]. После первого температурного скачка из однофазного состояния в двухфазную область, где фазовое разделение осуществлялось по спинодальному механизму, происходит вторичное фазовое разделение в уже разделившихся фазах. Так как в нашем случае смесь уже имеет выше вязкость и ВКТС, происходит вторичное фазовое разделение фазы состава w_1^{II} по спинодальному механизму с меньшей скоростью (участок б-в на рис. 4, кривая 1). В дальнейшем происходит распад спинодальных структур с формированием капельноподобной морфологии (участок в-г на рис. 4а, кривая 1 и второй прямолинейный участок на зависимости $\ln I=f[\ln(t-t_0)]$ на рис. 4б, кривая 1) и, наконец, формирование взаимосвязанной глобулярной периодической структуры с однородным распределением по размерам (рис.5) [1; 6]. Отметим, что две стадии спинодального механизма фазового разделения наблюдали и

авторы работы [14] при формировании полу-ВПС на основе смеси сшивающегося полистирола с линейным полибутилметакрилатом при малых содержаниях последнего.

В случае смеси состава 30/70 (w_1 на рис. 6 б) при достижении степени конверсии α_1 происходит фазовое разделение доменов сразу с составами w_1^I и w_1^{II} по спиноподобному механизму (прямолинейный участок на рис.4, кривая 2), продолжаясь последовательно к составам w_1^{III} и w_1^{IV} при степени конверсии α_2 , и т. д. с последующим распадом спиноподобных структур (участок б-в на рис. 4, кривая 2). Отметим еще, что время индукции (время до начала фазового разделения t_0) для первой смеси меньше, чем для второй (45 и 95 минут соответственно). Возможно, это связано с различием в скоростях реакции в смесях данных составов или со сложной концентрационной зависимостью параметра термодинамического взаимодействия χ_{12} [15]

Список литературы

1. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. // Composite interfaces. 2011. V. 18. P. 185.
2. Мужев В.В., Бойко В.П., Мышак В.Д., Грищенко В.К., Нестеров А.Е. // Полімерний журнал. 2016. Т. 38, № 2. С. 125.
3. Эбич Ю.Р., Григорьянц И.К., Стонога О.А., Рудая И.С., Евдокименко Н.М. // Вопросы химии и технологии. 1975. Вып. 39. С. 146.
4. Эбич Ю.Р., Блох Г.А., Григорьянц И.К., Стонога О.А., Рудая И.С., Евдокименко Н.М. // Вопросы химии и химической технологии. 1975. Вып. 40. С. 118.
5. Жаворонок Е.С. Реакционноспособные каучук-эпоксидные композиции // дис.... канд. хим. наук. Москва. 161 с.
6. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. Technomic publ. Co. Lancaster. Basel.1997. 450 p.
7. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Adv. Polym. Sci. 2007. V. 208. P. 1–227.
8. Бойко В.П., Грищенко В.К. // Хім. пром. України. 2011. № 3. С. 65.
9. Lee S.H., Kyu T. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 459.
10. Koningsveld R., Kleintjens L.A. // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1977. № 61. P. 221.
11. Park J.W., Kim S.C. // Polym. Adv. Technol. 1996. V. 7. P. 209.
12. Lee B.K., Kim S.C. // Polym. Adv. Technol. 1995. V. 6. P. 402.
13. Kwak K.D., Okada M., Chiba T., Nose T. // Macromolecules. 1993. V. 26 P. 4047.
14. Lipatov Y.S., Grigoreva O.P., Kovernik G.P., Shilov V.V. // Makromol. Chem. 1985. № 185. P. 1401.
15. DiPaola-Baranyi G., Degre P. //Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1456.

INDUCED REACTIONS OF PHASE SEPARATION AND FORMATION OF STRUCTURE IN THE RUBBER-EPOXY COMPOSITIONS

V.V Muzhev, V.P. Boiko, V.D. Myshak, V.K. Grishchenko,
A.E. Nesterov

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv

The phase state diagram (the curve of cloud point) for a mixture of carboxylated copolymer of isoprene with acrylonitrile (10 wt. % AN, $M_n = 2800$) with epoxydian resin DER-331 has been obtained. It has been shown that a mixture of copolymer / DER-331 has two upper critical solution temperatures (UCST). The bimodality of the curve of cloud points is formed due to bimodal molecular weight distribution of the DER-331. The processes are induced by the reaction of the phase separation of the copolymer blends with epoxydian resin compositions of 30/70 and 85/15. It is shown that for both mixtures a phase separation takes place in several steps: at the beginning does by spinodal decomposition mechanism, and as the reaction proceeds the decay of spinodal structures happens and the periodic globular structure with an uniform distribution of the sizes of the globules is formed. In a mixture of composition 85/15, at increasing conversion and raising UCST the secondary intermediate phase separation by spinodal mechanism is observed.

Keywords: *rubber-epoxy composition, reaction induced phase separation, structure, properties.*

Об авторах:

МУЖЕВ Валерий Вячеславович – младший научный сотрудник, ИХВС НАНУ, muzhev11@ua.fm

БОЙКО Виталий Петрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХВС НАНУ, boikovita@bigmir.net

МЫШАК Владимир Дмитриевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХВС НАНУ, vmyshak@ihvs.nas.gov.ua

ГРИЩЕНКО Владимир Константинович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИХВС НАНУ, oligomer8@bigmir.net

НЕСТЕРОВ Анатолий Евтихиевич – доктор химических наук, ИХВС НАНУ, anatolyi1935@gmail.com