

УДК 541.64 : 536.7

## ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ СИСТЕМ

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

Обобщены результаты исследования закономерностей формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковых гетерофазных систем в ходе трехмерной поликонденсации. Рассмотрены вопросы, связанные с фазовым равновесием и взаимодиффузией компонентов в исходных системах и в ходе химической реакции. Предложен двухстадийный механизм структурообразования в этих системах. Показана связь между термодинамическим сродством компонентов и конечной фазовой структурой эпоксидно-каучуковых систем. Осуждены возможные способы получения систем с заданными параметрами.

Библиография — 102 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1733
II. Фазовое равновесие в исходных эпоксидно-каучуковых системах . . . . .	1733
III. Взаимодиффузия в исходных эпоксидно-каучуковых системах . . . . .	1737
IV. Фазовое равновесие и взаимодиффузия в отверждающихся эпоксидно-каучуковых системах . . . . .	1741
V. Механизм формирования фазовой структуры . . . . .	1744
VI. Заключение . . . . .	1750

## I. ВВЕДЕНИЕ

В производстве и применении полимерных материалов в настоящее время широко ведутся исследования с целью использования уже известных полимеров путем их комбинирования или модификации [1, 2]. Актуальной задачей является улучшение физико-механических свойств твердых стеклообразных полимеров (уменьшение хрупкости, увеличение ударной вязкости, повышение стойкости к растрескиванию и ползучести под действием окружающей среды, снижение термической усадки). Один из наиболее эффективных способов решения этой задачи — создание гетерофазных композиций путем введения в матрицу стеклообразного полимера частиц дисперсной фазы модификатора [2—6]. В работах [2, 4—6] показано, что физико-механические свойства модифицированных полимеров существенно зависят от объемной доли и размера частиц дисперсной фазы и от других параметров фазовой структуры. Однако, исследования в этой области пока не имеют общей теоретической основы.

Успешное решение проблемы направленного регулирования свойств гетерофазных композиций невозможно без установления количественной связи между параметрами фазовой структуры и физико-механическими свойствами композиции, а также без знания механизма формирования фазовой структуры модифицированных полимеров.

В данном обзоре обобщены результаты исследования закономерностей формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковых систем (ЭКС). Отдельно рассмотрены вопросы, связанные с фазовым равновесием и взаимодиффузией компонентов в ходе трехмерной поликонденсации эпоксидного олигомера.

II. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ  
В ИСХОДНЫХ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ СИСТЕМАХ

При наличии в системе области разделения фаз их составы можно рассчитать, учитывая, что условием фазового равновесия является минимум свободной энергии Гиббса, из равенства химических потенциалов каждого

го компонента в сосуществующих фазах, для бинарной системы [7]:

$$\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1'', \Delta\mu_2' = \Delta\mu_2''$$

Здесь штрихи обозначают величины, относящиеся к разным фазам.

Рассмотрение термодинамики растворов полимеров уместно начать с решеточной теории Флори — Хаггинса [8, 11], с помощью которой на основе статистических представлений впервые удалось количественно объяснить термодинамические свойства растворов полимеров. В соответствии с этой теорией изменение свободной энергии смешения определяется выражением:

$$\Delta G_{\text{см}} = RT[\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 m^{-1} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2] \quad (1)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли растворителя и полимера соответственно;  $m = v_2/v_1$  — отношение молярных объемов полимера и растворителя;  $\chi$  — параметр, характеризующий избыточную свободную энергию взаимодействия, необходимую для переноса одного моля растворителя из чистого растворителя в чистую полимерную фазу. Тогда выражения для изменения химических потенциалов растворителя ( $\Delta\mu_1$ ) и полимера ( $\Delta\mu_2$ ) принимают вид:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= RT[\ln(1-\varphi_2) + (1-1/m)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2] \\ \Delta\mu_2 &= RT[\ln(1-\varphi_1) + (1-m)\varphi_1 + m\chi\varphi_1^2] \end{aligned} \quad (2)$$

Дифференцирование  $\Delta\mu_1$  по  $\varphi_2$  приводит к уравнению спинодали:

$$1 - (1-m^{-1} + 2\chi\varphi_2)(1-\varphi_2) = 0 \quad (3)$$

В критической точке, в которой исчезает разница между сосуществующими фазами,  $(\partial\mu_1/\partial\varphi_2)_{\text{кр}}$  и  $(\partial^2\mu_1/\partial\varphi_2^2)_{\text{кр}}$  равны нулю. Из этих условий следует, что критическая точка характеризуется соотношениями:

$$(\varphi_2)_{\text{кр}} = 1/(1+m^{1/2}) \quad (4)$$

$$\chi_{\text{кр}} = 1/2 + 1/m^{1/2} + 1/2m \quad (5)$$

Из приведенных соотношений вытекает асимметрия фазовых диаграмм растворов, а также то, что  $\chi_{\text{кр}} \rightarrow 1/2$  при  $m \rightarrow \infty$ . Критическую точку, в которой  $m = \infty$ , Флори назвал  $\theta$ -точкой.

Дальнейшие исследования привели к установлению количественной зависимости между  $T_{\text{кр}}$  и степенью полимеризации полимера [12]. Параметр взаимодействия ( $\chi$ ) включает энタルпийную и энтропийную составляющие [9, 12—14]:

$$\chi = \chi_H + \chi_S = \frac{\Delta H_1}{RT\varphi_2^2} - \frac{\Delta S_1}{R\varphi_2^2} \quad (6)$$

При  $m \rightarrow \infty$  имеем

$$T_{\text{кр}} = \theta \text{ и } \frac{\Delta H_1}{R\theta\varphi_2^2} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta S_1}{R\varphi_2^2} \equiv \Psi \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (4) — (7) приводит к выражению:

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} = \frac{1}{\theta} \left[ 1 + \frac{1}{\Psi} \left( \frac{1}{m^{1/2}} + \frac{1}{2m} \right) \right] \quad (8)$$

Теория Флори — Хаггинса оказалась весьма полезной для анализа большого количества экспериментальных данных. Однако, при всех своих несомненных достоинствах эта теория имеет ряд недостатков. Наиболее существенные из них заключаются в игнорировании концентрационной зависимости параметра  $\chi$ , а также изменения объемов компонентов при смешивании. Ограниченностю решеточной теории неоднократно отмечал Флори, позднее предложивший теорию растворов полимеров в более совершенной форме [15—17].

В настоящее время накоплен обширный материал по экспериментальному изучению взаимной растворимости компонентов бинарных систем. Подавляющая часть этих исследований относится к системам низкомо-

лекулярных жидкостей а также к растворам полимеров. Наименее изученными оказались системы полимер — олигомер и олигомер — олигомер [18—29]. Среди работ, относящихся к таким системам, отдельного рассмотрения заслуживают работы [18, 19], авторы которых на основании термохимических измерений рассчитали концентрационные зависимости основных термодинамических функций смешения для системы эпоксидный олигомер — полимерный бутадиен — нитрильный каучук. Оказалось, что величина изменения свободной энергии при смешении отрицательна во всей области составов, однако концентрационная зависимость имеет сложный характер: в некоторой области концентраций на кривой имеется выпуклый участок, характерный для метастабильного состояния системы. На основании полученных результатов авторы сделали вывод, что исследуемые системы являются системами с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

Фазовое равновесие в системах олигоэфирокрилата — эластомеры изучено в работах [21, 22], где с помощью интерференционного метода [23] исследована совместимость полизопрена с различными олигоэфирокрилатаами и установлено, что эти системы ограниченно взаимно растворимы, имеют верхнюю критическую температуру растворения, причем область совместимости зависит от числа функциональных групп в молекуле, а также от химической природы и длины олигомерного блока. С применением теории Флори — Хаггинса была выведена аналитическая зависимость, позволившая рассчитать длину олигомерного блока, при которой влияние акрилатных концевых групп не сказывается на совместимости компонентов.

Исследования гидроксилсодеряющих олигомерных систем выполнены авторами работы [24]. Изучены смеси олигопропиленгликоля (молекулярная масса  $M=1050$ ) с олигоэтиленгликольадипинатом ( $M=2000$ ), полиэтиленгликолем ( $M=15000$ ) и олигобутадиеном ( $M=2360$ ). С помощью метода обращенной газовой хроматографии измерены величины удерживаемого объема сорбата при различных температурах; затем рассчитаны термодинамические параметры смешения. Полученные по совместимости компонентов сопоставлены с величинами, предсказанными классической теорией Флори — Хаггинса и новой теорией Флори для жидких смесей. Авторы [24] установили, что термодинамика процесса смешения олигомеров качественно более верно описывается с использованием новой теории Флори. Однако концентрационные зависимости термодинамических функций смешения оказались весьма сложными, и количественного согласия между экспериментальными данными и теоретическими расчетами не наблюдалось; авторы полагают, что это обусловлено влиянием межмолекулярных взаимодействий (водородные связи) на структурообразование.

На примере исследования смесей олигосилоксанов и олигоизобутиленов авторы работы [26] показали, что существенного изменения объема компонентов при смешении не наблюдается. Темпера-

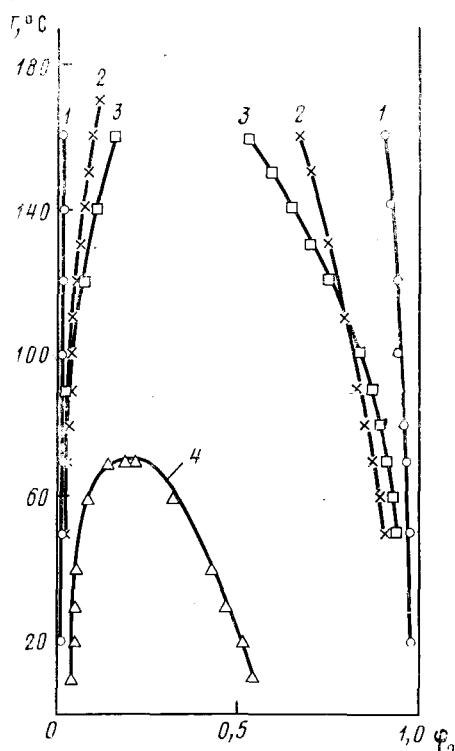


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния систем ЭД-20 — каучук для разных марок каучука: 1 — ПБ; 2 — ОБ-КГГ (с концевыми гидроксильными группами); 3 — ОБ-ККГ (с концевыми карбоксильными группами); 4 — СКН-8ККГ [29]

деленная экспериментально, слабо зависела от температуры, что позволило применить для описания этой системы классическую теорию Флори — Хаггинса. В предположении об энталпийной природе параметра  $\chi$  авторы получили немонотонную зависимость величины  $\chi$  от состава смеси. Наиболее важным результатом работы [26] является вывод о необходимости учета энтропийного некомбинаторного вклада в константу  $\chi$ . В работе [27], где изучена система олигобутадиен — олигостирол, найдено качественное подтверждение основных положений теории Скотта [28], развившего классическую теорию Флори — Хаггинса применительно к смесям полимеров.

Исследование фазового равновесия в системах эпоксидный олигомер — олигомерный каучук впервые проведено в работе [29]. Установлено, что введение полярных групп в молекулу олигобутадиена (ОБ) улучшает его совместимость с эпоксидным компонентом (см. рис. 1). По уравнению бинодали [2]:

$$\chi = \frac{\ln(\varphi_1'/\varphi_1'') + (1 - v_1/v_2)(\varphi_2' - \varphi_2'')}{m_1[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2]} \quad (9)$$

( $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли ЭД-20 и олигомерного каучука соответственно;  $v_1$  и  $v_2$  — их молярные объемы;  $m_1 = v_1/v_0$ , где  $v_0$  — молярный объем сегмента; одним и двумя штрихами обозначены символы, соответствующие

две находящимся в равновесии фазам) были рассчитаны значения параметров термодинамического взаимодействия  $\chi$  (см. табл. 1). Оказалось, что величина  $\chi$  линейно зависит от  $1/T$ . Из этой зависимости были рассчитаны  $\chi_H$  и  $\chi_S$ . Известно [30, 31], что

$$\chi_H = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (10)$$

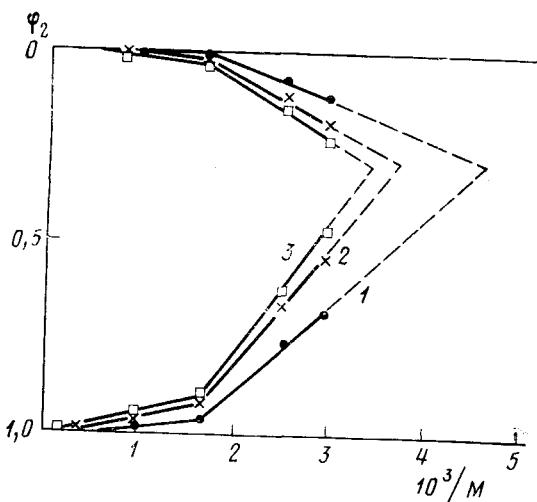


Рис. 2. Зависимость растворимости компонентов от молекулярной массы ЭО в системе ЭД-20 — ОБ-КГГ ( $M_n = 2200$ ) при различных температурах: 1 — 120°, 2 — 160°, 3 — 180° [6]

падают. Исключение составляет карбоксилсодержащий ОБ, что, по-видимому, связано с сильно выраженной исходной ассоциацией молекул каучука. В пользу такого объяснения свидетельствует большое по абсолютной величине отрицательное значение  $\chi_S$ , а также обращение бинодалей гидроксил- и карбоксилсодержащего ОБ при температуре  $\sim 100^\circ$  (рис. 1).

С увеличением молекулярной массы компонентов их взаимная растворимость уменьшается, а значения верхней критической температуры растворения возрастают. Особенно наглядно влияние молекулярной массы компонентов на фазовое равновесие прослеживается при построении графиков зависимости растворимости компонентов от молекулярной массы при постоянной температуре (рис. 2). В таком представлении двухфазные области расположены внутри кривых растворимости, области растворов — вне их. С повышением температуры (см. рис. 2) и ростом полярности олигомерного каучука размеры области фазового расслоения уменьшаются. Обращает на себя внимание наличие изломов на графиках рис. 2. По-видимому, это объясняется тем, что с ростом молекулярной

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические параметры \* систем ЭД-20 — каучук [29]

Каучук	$\chi_{50}^{50}$	$\chi_S$	$\chi_H^{50}$	$\sigma_2$ , кал $^{1/2}$ /см $^{2/2}$	
				опыт	расчет
ПБ ( $M_w=25\ 000$ )	2,22	-0,96	3,18	7,5	7,6
ОБ-КГГ ( $M_n=2\ 200$ ) **	1,48	-0,56	2,04	7,9	7,8
ОБ-КГГ ( $M_n=3\ 100$ )	1,46	-0,50	1,96	8,0	7,7
ОБ-КГГ ( $M_n=4\ 240$ )	1,49	-0,42	1,91	8,0	7,7
ОБ-КГ ( $M_n=3\ 100$ )	1,82	-2,35	4,17	7,1	8,1
ПДИ-1 ( $M_n=3\ 500$ )	1,86	-0,64	2,50	7,8	7,9
ПДИ-3А ( $M_n=3500$ )	1,52	-0,52	2,04	8,0	8,3
СКН-8КГ ( $M_n=3\ 100$ )	0,75	-0,10	0,85	8,6	8,4

\* Относительная ошибка определения параметров не превышает 10%.

\*\*  $M_n$  — среднечисленная молекулярная масса.

массы эпоксидного олигомера (ЭО), который сопровождается увеличением числа гидроксильных групп в молекуле ЭО, возрастает роль специфических межмолекулярных взаимодействий. При этом улучшение взаимной растворимости компонентов за счет образования водородных комплексов частично компенсирует уменьшение ее за счет роста молекулярной массы ЭО. Таким образом, при наличии между компонентами специфических взаимодействий постоянство  $\delta$  ЭО не является достаточным условием, которое определяет характер зависимости пределов взаимной растворимости компонентов от молекулярной массы ЭО. Влияние этих взаимодействий на термодинамику смешения компонентов ослабляется при переходе к низкомолекулярным ЭО.

### III. ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В ИСХОДНЫХ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ СИСТЕМАХ

Скорость достижения фазового равновесия определяется процессами диффузии. Перенос массы за счет диффузии описывается известным законом Фика [33]:

$$I = -D \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

где  $I$  — поток вещества ( $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ );  $D$  — коэффициент диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ );  $dc/dx$  — градиент концентрации ( $\text{г}/\text{см}^4$ ). Для бинарных систем основным процессом является взаимодиффузия, определяемая коэффициентом  $D_v$ . Анализ, основанный на термодинамике необратимых процессов, показывает, что скорость переноса вещества в многокомпонентной системе зависит от градиента химического потенциала каждого компонента [34, 35]. Связь между  $D_v$  и термодинамическими свойствами системы задается уравнением:

$$D_v = D_i^* \frac{d \ln a_i}{d \ln \varphi_i} = D_i^* \frac{\varphi_i}{RT} \frac{d \mu_i}{d \varphi_i} \quad (12)$$

где  $D_i^*$  — коэффициент самодиффузии  $i$ -того компонента,  $a_i$  и  $\varphi_i$  — его активность и объемная доля соответственно. Коэффициент самодиффузии характеризует тепловую подвижность молекул компонентов и не зависит от градиента химического потенциала. Конкретный вид зависимости  $D_v$  от  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  может быть получен при подстановке в (12) выражений для химических потенциалов растворителя и полимера в растворе [36]:

$$D_v = D_1^* [1 - (1 - 1/m) \varphi_1 - 2\chi \varphi_1 \varphi_2] \quad (13)$$

$$D_v = D_2^* [1 - (1 - m) \varphi_2 - 2m\chi \varphi_1 \varphi_2] \quad (14)$$

В приближении  $m \rightarrow \infty$  уравнение (13) преобразуется к виду:

$$D_v/\varphi_2 = D_1 = D_1^* (1 - 2\chi \varphi_1) \quad (15)$$

где  $D_1$  — относительный коэффициент диффузии. С помощью этого выражения по концентрационной зависимости  $D_1$  и  $D_1^*$  рассчитывается зависимость  $\chi$  от состава смеси.

Коэффициенты взаимодиффузии обычно определяются методом оптического клина [37]. На основе анализа кривых распределения концентраций компонентов по расстоянию способом Матано — Больцмана находится решение уравнения Фика, описывающего нестационарный процесс диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_v \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (16)$$

Коэффициенты самодиффузии вычисляются по модифицированному уравнению Фуджиты [36]:

$$\lg \frac{D_{1,\Phi}^*}{D_{1,0}^*} = \lg \frac{D_{1,1}^*}{D_{1,0}^*} \frac{\beta f_1 \varphi_1}{f_2 + \beta \varphi_1} \quad (17)$$

где  $D_{1,\Phi}^*$  — коэффициент самодиффузии при различных значениях  $\varphi$ ,  $D_{1,0}^*$  — экстраполированное значение  $D_{1,\Phi}$  при  $\varphi_1 \rightarrow 0$ ,  $D_{1,1}^*$  — коэффициент самодиффузии растворителя,  $\beta = f_1 - f_2$ ,  $f_1$  и  $f_2$  — доли свободного объема растворителя и полимера соответственно. Величины  $f_1$  и  $f_2$  могут

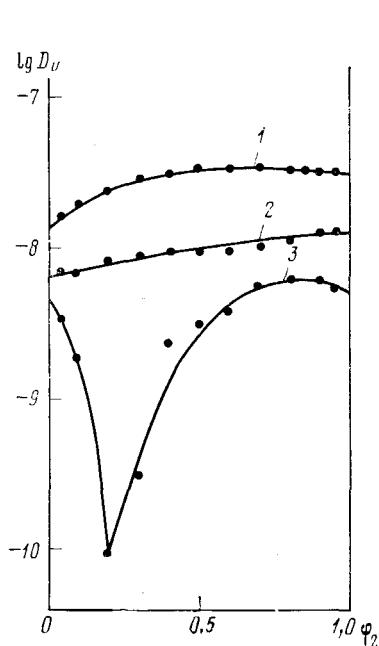


Рис. 3

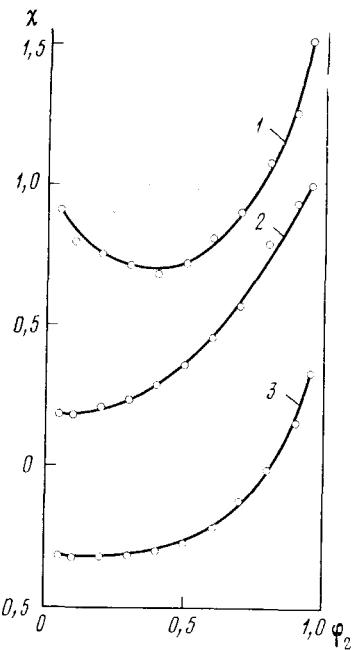


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента взаимодиффузии компонентов ЭД-20 — каучук при 70°; каучук: 1 — СКН-40ККГ; 2 — СКН-14 ККГ; 3 — СКН-8 ККГ [41]

Рис. 4. Концентрационные зависимости  $\chi$  в системе ЭД-20 — каучук при 100°; каучук: 1 — СКН-8ККГ; 2 — СКН-14ККГ; 3 — СКН-40ККГ [41]

быть найдены из температурной зависимости вязкости согласно уравнению Дулитла [38];  $D_{1,1}^*$  обычно определяется независимым образом по уравнению Эйнштейна — Стокса, либо при помощи метода спин-эха [39, 40].

Этот подход использован при расчете термодинамических функций смешения компонентов системы эпоксидный олигомер — олигомерный каучук [41]. Экспериментально полученные зависимости  $D_v$  от состава для бинарных ЭКС представлены на рис. 3. Видно, что абсолютные значения  $D_v$  возрастают с увеличением термодинамического сродства между компонентами. В области температур, значительно удаленных от  $T_{\text{кр}}$ ,

как, это имеет место для систем ЭД-20 — СКН-14ККГ и — СКН-40ККГ, зависимость  $D_c$  от состава смеси монотонна. Для системы ЭД-20 — СКН-8ККГ, расслаивающейся при  $70^\circ$  (см. рис. 1), кривая концентрационной зависимости  $D_c$  характеризуется резким минимумом (см. рис. 3) в области критических составов. Появление таких минимумов обычно связывают с вкладом в величину  $D_c$  термодинамического множителя (см. уравнение (12)), стремящегося к нулю в окрестности бинодали [42]. Действительно,  $D_c$  тем больше, чем сильнее различие концентраций существующих фаз, а в критической точке различие в концентрациях отсутствует [7]. Глубина экстремума с ростом температуры уменьшается, и при  $T=130^\circ$  концентрационная зависимость  $\chi$  становится монотонной.

Значения  $\chi$  как функции состава ЭКС, рассчитанные согласно уравнению (16), представлены на рис. 4. Видно, что концентрационная зависимость  $\chi$  проявляется достаточно четко для всех исследованных систем. В наибольшей степени эта зависимость выражена для системы ЭД-20 — СКН-8ККГ, которая характеризуется наименьшим термодинамическим сродством между компонентами. Аналогичное влияние термодинамической природы компонентов на характер концентрационной зависимости величины  $\chi$ , экспериментально определенной при исследовании растворов полимеров, отмечено в ряде работ [10, 16, 17]. С увеличением содержания олигомерного каучука в бинарных ЭКС значения  $\chi$  монотонно возрастают. Исключение составляет упомянутая выше система ЭД-20 — СКН-8ККГ, для которой на кривых зависимости  $\chi$  от концентрации наблюдается отчетливый минимум ( $\varphi_2=0,2—0,4$ ). Как известно, величина  $\partial^2 G_{cm}/\partial\varphi_2^2 > 0$  при всех составах смеси в области неограниченного смешения и обращается в нуль в критической точке [7]. Можно полагать, что экстремальный характер изменения  $\partial^2 G_{cm}/\partial\varphi_2^2$  сохраняется в некотором интервале температур, близких к  $T_{kp}$ . Это, вероятно, и обусловливает наблюдаемый вид концентрационной зависимости  $\chi$ . В общем случае одной из причин того, что  $\chi$  зависит от состава смеси, является образование ассоциатов растворителя в фазе полимера [43, 44].

Значение  $\chi_{kp}$ , вычисленное без учета концентрационной зависимости этой величины по уравнению (9) для системы ЭД-20 — СКН-8ККГ при  $(\varphi_2)_{kp}=0,24$  и  $T_{kp}=70^\circ$ , составило 0,82. В этих же условиях расчет по уравнению (16) дает значение  $\chi_{kp}=0,88$ . Последнюю величину можно считать более достоверной, ибо она практически совпадает со значением 0,87, предсказанным на основании теории Флори — Хаггинса (см. уравнение 5). По-видимому, расчет по уравнению бинодали несет информацию о среднем значении параметра взаимодействия компонентов. Применение этого метода для оценки значений  $\chi$  целесообразно для систем с близким термодинамическим сродством компонентов и при расчетах спинодали.

Изоконцентрационные кривые зависимости  $\chi$  от температуры использованы нами для расчета термодинамических параметров смешения исследованных ЭКС [41]. Зависимость  $\chi$  от обратной температуры для всех составов линейна, причем температурный коэффициент  $\chi$ , как правило, возрастает с увеличением объемной доли каучука. На основании полученных данных по уравнению (2) рассчитаны молярные термодинамические функции смешения ЭКС. Из представленных на рис. 5 *a, b* результатов расчета для систем ЭД-20 — СКН-8ККГ и — СКН-40ККГ при  $T=100^\circ$  видно, что функция  $\Delta G_{cm}$  отрицательна во всей области составов. Однако характер кривых различен: для системы ЭД-20 — СКН-40ККГ (рис. 5, *b*, кривая 4) кривая  $\Delta G_{cm}=f(\varphi_2)$  вогнута ( $\partial^2 G_{cm}/\partial\varphi_2^2 > 0$ ); это означает, что рассматриваемая система термодинамически устойчива по отношению к расслоению. По характеру зависимости  $\Delta G_{cm}=f(\varphi_2)$  для ЭКС ЭД-20 — СКН-8ККГ можно заключить, что эта система значительно менее термодинамически устойчива. Действительно, с понижением температуры на кривых  $\Delta G_{cm}$  обнаруживается тенденция к образованию выпуклого участка, характерного для систем с ограниченной взаимной растворимостью. Подобные результаты получены и в работах [18, 19] для системы ЭД-20 — СКН-10 и — СКН-18, которые авторы отнесли к системам с ограниченной совместимостью. Положительные значения  $\Delta H_{cm}$  (см. рис. 5) указы-

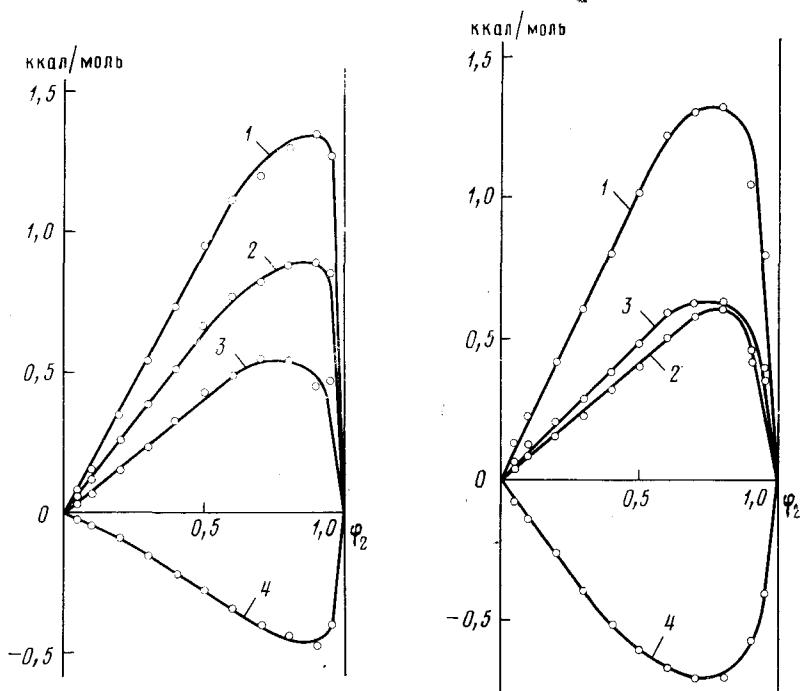


Рис. 5. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения для системы ЭД-20 — каучук при 100°: а — СКН-8ККГ; б — СКН-40ККГ; 1 —  $T\Delta S_{cm}$ ; 2 —  $\Delta H_{cm}$ ; 3 —  $T\Delta S_{cm}$  некомб.; 4 —  $\Delta G_{cm}$  [41]

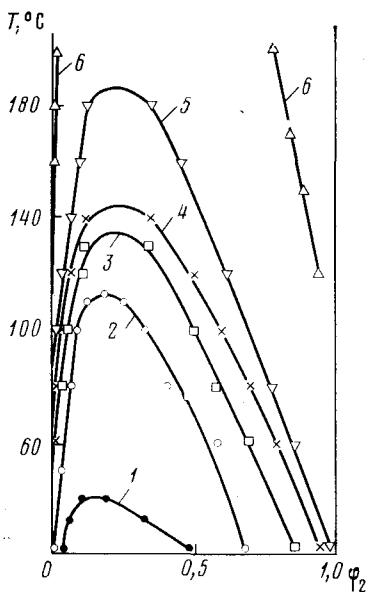


Рис. 6. Диаграммы фазового состояния системы (ДГР-ДАП) — ПЭФ-3А; величина конверсии (%): 1 — 31; 2 — 37; 3 — 40; 4 — 42; 5 — 44; 6 — 53 [45]

вают на эндотермический характер процесса смешения, при котором растворение обусловлено тем, что положительные значения  $T\Delta S_{cm}$  превышают значения  $\Delta H_{cm}$ . Энтропия смешения, как было отмечено выше, складывается из комбинаториальной и некомбинаториальной составляющих. Оценка этих величин для исследованных систем показала, что обе составляющие соизмеримы (максимальное различие между ними не превышает 50%); по этой причине игнорировать некомбинаториальный вклад в  $\Delta S_{cm}$  совершенно необоснованно.

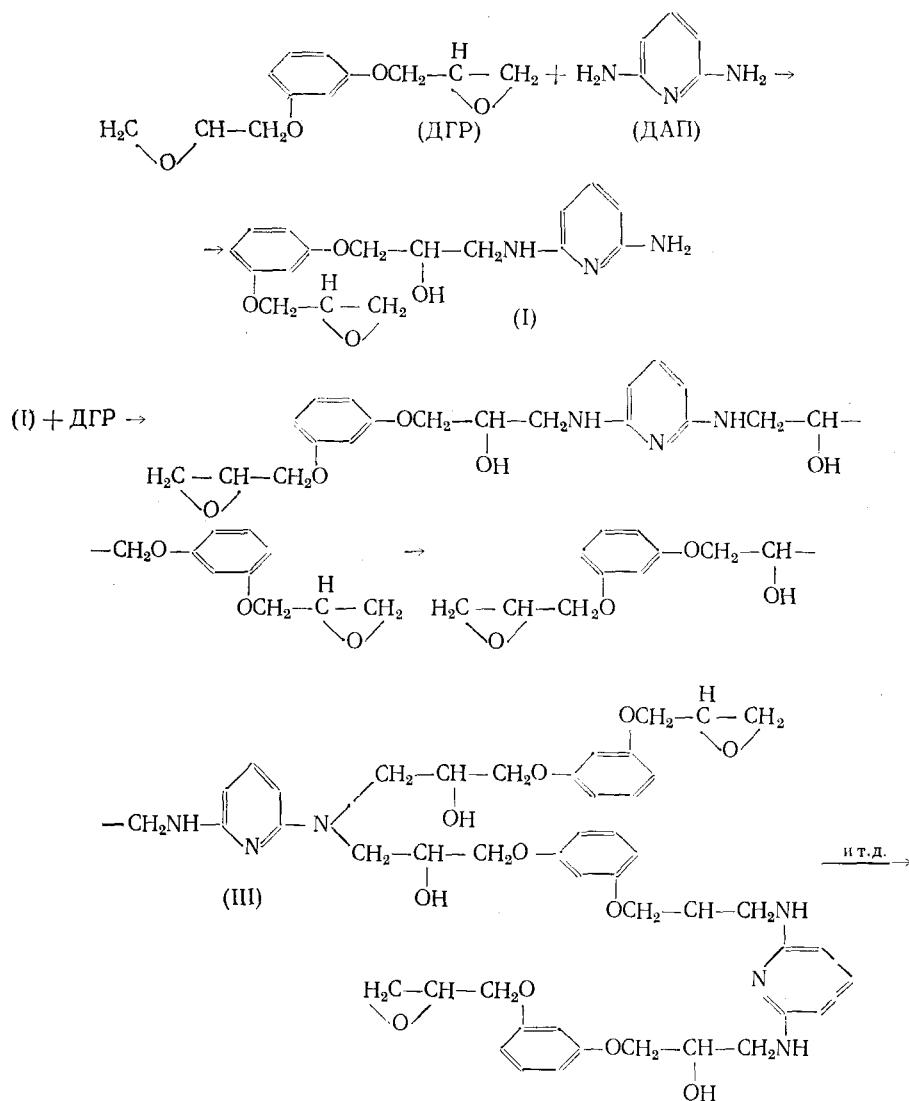
Анализ совокупности полученных результатов для всех исследованных систем позволяет заключить, что с увеличением термодинамического сродства между компонентами за счет роста полярности олигомерного

каучука абсолютные значения  $\Delta G_{\text{см}}$  возрастают, причем главным образом вследствие уменьшения  $\Delta H_{\text{см}}$  (см. рис. 5). Для системы с наибольшей растворимостью компонентов (ЭД-20—СКН-40ККГ) величина  $\Delta H_{\text{см}}$  равна величине  $T\Delta S_{\text{некомб}}$ . Процесс смешения в этих условиях обусловлен комбинаториальной составляющей ( $T\Delta S_{\text{комб}}$ ), т. е. система может рассматриваться как квазидеальная.

Таким образом, рассмотрение фазовых равновесий и взаимодиффузии в исходных ЭКС позволяет сделать некоторые общие выводы. Теория Флори — Хаггинса с учетом некомбинаториальной энтропийной составляющей  $\chi$  позволяет объяснить зависимость растворимости от термодинамического сродства между компонентами. Оценка термодинамической устойчивости исходных ЭКС может быть произведена на основе количественных соотношений между их кинетическими и термодинамическими свойствами.

#### IV. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ СИСТЕМАХ

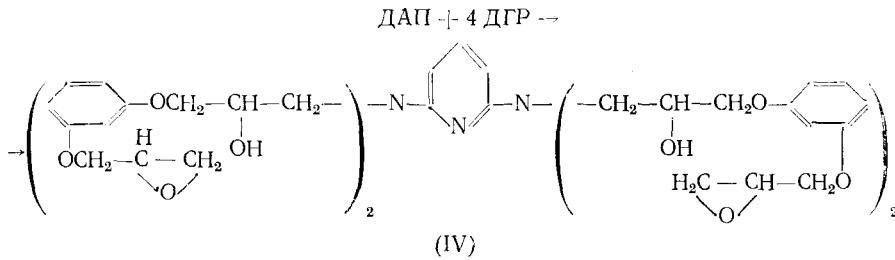
Установившееся при смешении компонентов фазовое состояние претерпевает существенные изменения в ходе химической реакции. Причиной эволюции фазовых состояний системы является непрерывное изменение химической природы эпоксидного компонента, проявляющееся в изменении его термодинамических свойств и увеличении молекулярной массы по схеме:



Исследования фазового равновесия и диффузии в процессе трехмерной поликонденсации ЭО проведены при использовании ЭКС на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГР) и олигомерных каучуков различной химической природы [45]. В качестве отвердителя применяли 2,6-диаминопиридин (ДАП).

Расчет параметров растворимости продуктов химического превращения ЭО, выполненный по аддитивной схеме [45], показал, что указанные величины практически не меняются до высоких значений конверсий. Однако увеличение числа гидроксильных групп в молекуле эпоксидного компонента в ходе реакции благоприятствует возникновению специфических взаимодействий в отверждающейся системе. Наличие таких взаимодействий наряду с ростом молекулярной массы ЭО, вероятно, и обуславливает изменение фазовых состояний в ходе химической реакции. Можно полагать, что характер фазового равновесия и скорость его достижения на разных этапах отверждения ЭО являются основными факторами, которые определяют механизм структурообразования.

Анализ положения бинодалей в ЭКС на стадии смешения компонентов показал, что увеличение термодинамического сродства каучука к ЭО в ряду СКН-8ККГ < СКН-14ККГ < ПЭФ-ЗА приводит к расширению области гомогенного смешения. Эти результаты согласуются с описанным и ранее. Изменение фазового равновесия в ходе химической реакции было изучено на модельных системах, представляющих собой продукты отверждения ДГР различными по величине добавками ДАП при условии его полного расходования по схеме:



Принятые модельные системы (ДГР + (IV)), конечно, не вполне адекватны действительным продуктам реакции отверждения ДГР ((I) — (III)) и могут рассматриваться лишь как качественные аналоги реальных систем, применимые для феноменологического описания изменения фазового состояния под влиянием химической реакции.

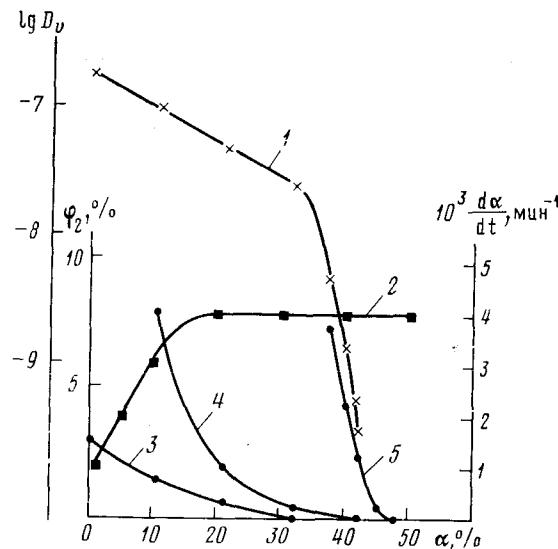
В ходе поликонденсации ЭО расширяется область фазового расслоения (рис. 6); кривые растворимости сдвигаются в сторону более высоких температур, и по достижении некоторой степени химического превращения ЭО растворимость компонентов становится бесконечно малой. Анализ полученных результатов показал наличие связи между исходной совместимостью (т. е. до начала реакции) компонентов ЭКС и скоростью изменения взаимной растворимости в ходе реакции. В зависимости от исходной совместимости нарушение устойчивости раствора ЭО в отверждающейся системе происходит на различных стадиях химического превращения ЭО. Вследствие этого изменение фазового состояния для исследованных систем осуществляется при разных скоростях превращения ЭО (рис. 7).

Температурная зависимость  $\chi$ , рассчитанная по уравнению бинодали для системы (ДГР-ДАП) — ПЭФ-ЗА, представлена на рис. 8. Обнаруживается существенное различие в характере температурной зависимости  $\chi$  для систем на стадиях смешения компонентов и химического превращения ЭО. Проявляющаяся в последнем случае зависимость энталпии смешения (температуру коэффициент  $\chi$ ) от температуры в широком интервале температур не может быть объяснена игнорированием концентрационной зависимости  $\chi$ , поскольку усреднение  $\chi$  по составу, как было показано ранее на бинарных системах, приводит к линейной зависимости  $\chi$  от обратной температуры. Вероятнее всего, причину аномаль-

ного поведения отверждающихся систем следует искать в их склонности к проявлению специфических взаимодействий. При этом возрастание энталпии смешения по мере понижения температуры позволяет предполагать, что доминирующим видом специфических взаимодействий является ассоциация молекул ЭО, затрудняющая в конечном счете процесс взаиморастворения.

Для определения термодинамических функций смешения в отверждающейся ЭКС типа (ДГР-ДАП) — ПЭФ-ЗА был использован уже описанный диффузионный метод [36]. Экспериментально установлено,

Рис. 7. Изменение коэффициента взаимодиффузии (1), скорости реакции (2) и растворимости каучука (3—5) при отверждении системы (ДГР-ДАП) — каучук (90° С): 1, 2, 5 — ПЭФ-ЗА; 3 — СКН-8ККГ; 4 — СКН-14ККГ [45]



что в ходе поликонденсации эпоксидного олигомера изменяется характер концентрационной зависимости  $D_v$ , которая из монотонно возрастающей функции состава превращается в немонотонную функцию с разрывом в области двухфазных смесей [46]. Аналогичные результаты получены при изучении диффузии в системах ЭО — отвердители и ЭО — пластификаторы [47]. Появление минимумов и разрывов на кривых концентрационной зависимости  $D_v$  в ходе химического превращения ЭО связано с уменьшением взаимной растворимости компонентов и расслоением отверждающейся системы.

Рассчитанная по уравнению (16) концентрационная зависимость  $\chi$  для ЭКС типа (ДГР-ДАП) — ПЭФ-ЗА с различной степенью отверждения эпоксидного олигомера качественно не отличается от аналогичной зависимости для ЭКС на стадии смешения. Отметим, что зависимость  $\chi$  от состава выражена более сильно для системы, содержащей ЭО с более высокой степенью превращения. Это обстоятельство согласуется с гипотезой об образовании ассоциатов молекул растворителя в полимерной фазе [43, 44].

Зависимость  $\chi$  от обратной температуры при любом соотношении отверждающегося ЭО и каучука в интервале температур 90—130° оказалась линейной [46]. Как и в случае исходных ЭКС, температурный коэффициент  $\chi$  возрастает с увеличением объемной доли каучука. Абсолютная величина этого коэффициента при постоянном значении  $\varphi_2$  практически не зависит от степени превращения ЭО. Рассчитаны молярные термодинамические функции смешения ЭО с разной степенью химического превращения и каучука ПЭФ-ЗА. Значения изменений химических потенциалов обоих компонентов в ходе химической реакции убывают по абсолютной величине, т. е. термодинамическое средство компонентов уменьшается. Следствием этого является уменьшение абсолютной величины молярной  $\Delta G_{ex}$  (рис. 9).

Анализ результатов [46] показал, что при отверждении ЭО растворимость сохраняет эндотермический характер, причем энталпия смешения

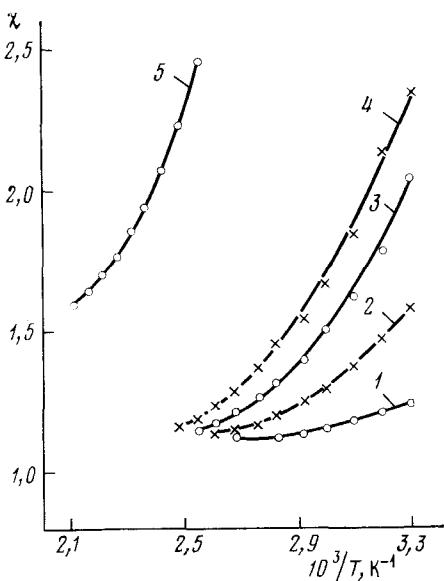


Рис. 8

Рис. 8. Температурные зависимости  $\chi$  в системе (ДГР-ДАП) — ПЭФ-ЗА при различных конверсиях (%): 1 — 37; 2 — 40; 4 — 44; 5 — 53 [46]

Рис. 9. Концентрационные зависимости  $\Delta G_{cm}$  для системы (ДГР-ДАП) — ПЭФ-ЗА при 90°C и различных конверсиях (%): 1 — 0; 2 — 21; 3 — 42, [46]

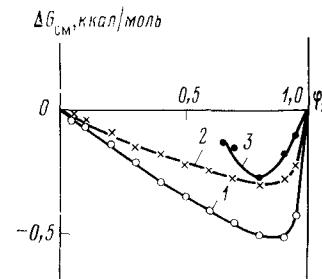


Рис. 9

меняется незначительно. Это значит, что изменение  $\Delta G_{cm}$  в ходе реакции обусловлено главным образом энтропийным фактором. Напомним, что для исходных ЭКС изменение  $\Delta G_{cm}$  определялось преимущественно энталпийной составляющей. В свою очередь по мере отверждения ЭКС значение  $\Delta S_{cm}$  изменяется в основном за счет некомбинаториального члена. Из этого можно заключить, что в исследованном интервале температур отверждающаяся ЭКС проявляет тенденцию к образованию раствора с более упорядоченным расположением молекул.

Итак, изучение фазового равновесия и взаимодиффузии в ходе отверждения ЭКС показало, что теория Флори — Хаггинаса удовлетворительно описывает термодинамику отверждающихся ЭКС лишь в узком температурном интервале. Термодинамическая устойчивость раствора олигомерного каучука в отверждающемся ЭО определяется главным образом энтропийным фактором. Установлено, что по мере отверждения ЭО возрастает роль специфических взаимодействий.

## V. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ

Механизм разделения фаз определяется соотношением скоростей перехода системы в неравновесное состояние ( $\omega_{nc}$ ) и структурной релаксации ( $\omega_{cp}$ ) [48]. При  $\omega_{nc} < \omega_{cp}$  гетерофазные флуктуации со временем растут, оставаясь неизменными по составу, т. е. система двухфазна с самого начала. Такой механизм фазового разделения называется нуклеационным. При  $\omega_{nc} > \omega_{cp}$  система расслаивается по спинодальному механизму без образования гетерофазных зародышей. В течение продолжительного периода времени вплоть до фазового разделения структура представляет собой одну фазу с флуктуациями состава, которые растут со временем. Характерной особенностью структур, образующихся при спинодальном расслоении, является пространственная связанность каждой фазы и отсутствие изолированных включений. Разделение фаз по спинодальному механизму наблюдается сравнительно редко и пока мало изучено. Более подробно изучены процессы фазового разделения, протекающие по нуклеационному механизму [10, 49—98]. Зарождение частиц новой фазы (нуклеация) может протекать гомогенно (внутри одной фазы), гетерогенно (например, на поверхности сосуда или микропримесей [53—55]), а также путем «самозарождения» [56—59].

Первые теории гомогенного образования зародышей [60—63] были основаны на допущении, что фактором, определяющим процесс зарожде-

ния части, является относительное пересыщение  $\Pi = c_{\text{н}}/c_{\text{в}}$  (отношение концентраций пересыщенного и насыщенного растворов). Скорость зародышеобразования ( $w_{\text{з}}$ ) связывалась с пересыщением следующей зависимостью:

$$w_{\text{з}} = K_1 \exp[-K_2 / (\ln \Pi)^2] \quad (18)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы. На основании сильной зависимости  $w_{\text{з}}$  от  $\Pi$  авторы [62, 63] предположили существование критического значения пересыщения ( $\Pi_{\text{кр}}$ ), ниже которого скорость образования зародышей настолько мала, что практически ею можно пренебречь, т. е.  $w_{\text{з}} = 0$ . Пересыщение в системе необходимо для накопления энергии, обеспечивающей преодоление энергетического барьера ( $\Delta G_{\text{з}}$ ), связанного с образованием зародышей (созданием межфазной поверхности раздела). Максимальному значению  $\Delta G_{\text{з}}$  соответствует критический размер зародыша, ниже которого невозможен рост последнего.

В дальнейшем теории гомогенного зародышеобразования были усовершенствованы в работах [64—67]. Было показано, что скорость зарождения новой фазы в конденсированных системах зависит не только от степени пересыщения, но и от скорости диффузии вещества через межфазную границу. Так, например, скорость зарождения кристаллов описывается уравнением [67]:

$$w_{\text{з}} = (NkT/h) \exp[-(\Delta G_{\text{з}} + \Delta G_D)/kT] \quad (19)$$

где  $N$  — число молекул в 1 см<sup>3</sup> жидкости,  $K$  — константа Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $\Delta G_D$  — свободная энергия активации диффузии. Принципы, заложенные в теориях гомогенного зародышеобразования, были использованы для развития теорий гетерогенного зародышеобразования и «самозарождения» новой фазы. Кинетика и механизм роста зародышей новой фазы наиболее подробно исследованы для процессов кристаллизации [64, 68—73]. Согласно данным работ [71—73], развитие процесса изотермической кристаллизации можно выразить следующим уравнением:

$$a_t = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (20)$$

где  $a_t$  — доля закристаллизовавшегося вещества к моменту времени  $t$ ,  $K$  и  $n$  — постоянные. Скорость роста фазовых образований ( $w_p$ ) в вязких конденсированных системах пропорциональна коэффициенту диффузии ( $D$ ) и градиенту концентрации ( $dc/dx$ ), возникающему вследствие пересыщения [74]:

$$w_p \sim D \frac{dc}{dx} \quad (21)$$

Суммарная скорость образования новой фазы ( $w_{\phi}$ ) определяется скоростью зародышеобразования и скоростью роста частиц [74]:

$$w_{\phi} = w_{\text{з}} w_p^n \quad (22)$$

Таковы общие закономерности процессов формирования новой фазы в различных гетерофазных системах.

В реальных полимерных гетерофазных системах, представляющих наибольший интерес, химическая реакция и процесс разделения фаз очень часто протекают одновременно и оказывают друг на друга сильное взаимное воздействие. Ниже будут рассмотрены некоторые примеры процессов такого рода. Довольно подробно исследованы гетерофазные полимеризационные процессы типа дисперсионной [75], супензионной [76], эмульсионной [10, 77—79] и осадительной полимеризации [80—87]. Основным выводом из диффузионной теории дисперсионной полимеризации [75] явилось соотношение между  $w_{\text{з}}$ ,  $D$  и кинетическими параметрами полимеризации:

$$w_{\text{з}} = w_{\text{и}} [1 - \pi r^2 N (2P_{\text{кр}} D / K_{\text{и}} [M])^{1/2}] \quad (23)$$

Здесь  $w_n$  — скорость инициирования,  $r$  — радиус частицы,  $N$  — число частиц в единице объема,  $P_{kp}$  — критическая степень полимеризации растущего макрорадикала, необходимая для зародышеобразования,  $D$  — средний коэффициент диффузии для растущего радикала,  $K_n$  — константа скорости полимеризации,  $(M)$  — концентрация мономера. Уравнение для  $P_{kp}$  связывает конечное число образовавшихся частиц с растворимостью полимера, растворяющей способностью среды и  $\Pi_{kp}$ :

$$P_{kp} = -\ln \varphi_n / \left( \chi - 1 - \frac{v_0}{v_m} \ln \Pi_{kp} \right) \quad (24)$$

где  $\varphi_n$  — объемная доля полимера,  $v_0$  — молярный объем мономерного звена полимера,  $v_m$  — молярный объем раствора. Для описания процесса дисперсионной полимеризации были развиты и другие теоретические подходы. Однако все они дают только качественное объяснение экспериментально наблюдаемым соотношениям между размером частиц, растворимостью полимера, растворяющей способностью среды и количеством стабилизатора.

Для процессов эмульсионной полимеризации установлена [78] простая зависимость скорости полимеризации ( $w_n$ ) от числа частиц:

$$w_n = K_n (N/2) [M] \quad (25)$$

В дальнейшем оказалось, что с помощью этого уравнения можно удовлетворительно описать процессы полимеризации только таких мономеров, которые растворяют собственные полимеры, например стирола, бутадиена, изопрена. Эмульсионная полимеризация винилхлорида и акрилонитрила, которые не растворяют собственные полимеры, протекает на поверхности частиц, а не внутри их. Эти процессы описываются в рамках теории Медведева и Шейнкер [79], согласно которой скорость полимеризации пропорциональна общей поверхности частиц. Вместе с тем теории [78, 79] оказались непригодными для описания эмульсионной полимеризации этилена и винилацетата.

Осаждательная полимеризация может сопровождаться кристаллизацией полимера [64, 88]. В этом случае формируются кристаллы с особой морфологией (фибриллярной и игольчатой), в которых макромолекулы имеют вытянутые конформации. В свою очередь, процесс кристаллизации оказывает влияние на полимеризацию, изменяя ее скорость и механизм.

Отдельного рассмотрения заслуживает процесс сополимеризации стирола с каучуком в массе или в блочно-сусpenзионном варианте [84]. Образующиеся таким путем сополимеры имеют своеобразную фазовую структуру: в полистирольной матрице диспергированы каучуковые частицы, окруженные тонкой пленкой привитого бутадиен-стирольного сополимера; частицы неоднородны, и содержат большое количество окклюдированного полистирола в виде еще более мелких включений. Частицы полистирола окклюдируются каучуковой фазой в момент инверсии фаз (окклюзия первого рода) и в ходе дальнейшей сополимеризации за счет выделения образующегося полистирола из каучуковой фазы (окклюзия второго рода).

Особый случай разделения фаз наблюдается при формировании сетчатой структуры полимеров [89]. Это явление, подробно изученное Душеком [90—93], получило название «микросинерезис». Оно проявляется в выделении жидкости (растворителя, мономера, олигомеров) из набухших сшитых макромолекул вследствие уменьшения их способности к набуханию, обусловленного внутримолекулярным сшиванием макромолекул в процессе трехмерной полимеризации. Для описания термодинамики процесса микросинерезиса Душек исходил из следующего уравнения:

$$\mu_i - \mu_i^0 = (\Delta \mu_i)_{cm} + RT v_i \left[ \varphi_n^{1/3} \frac{\langle r^2 \rangle_d}{\langle r^2 \rangle_0} - \frac{1}{2} \varphi_n \right] \quad (26)$$

ТАБЛИЦА 2

Значения конверсий ( $\alpha_{\text{нф}}$ ), при которых начинается фазовое разделение в системах (ДГР-ДАП) — каучук [98]

Каучук (%)	ПЭФ-ЗА (0,2)	ПЭФ-ЗА (0,5)	ПЭФ-ЗА (1,0)	ПЭФ-ЗА (3,0)	ПЭФ-ЗА (5,0)	СКН-8ККГ (0,1)	СКН-8ККГ (0,2)	СКН-14ККГ (0,2)
$\alpha_{\text{нф}}^*$	0,46	0,45	0,44	0,42	0,39	0,30	0,30	0,39
$\alpha_{\text{нф}}^{**}$	0,50	0,49	0,46	0,43	0,41	0,41	0,39	0,46

\* Значение определено по фазовым диаграммам.

\*\* Значение определено по данным спектрассеяния.

Здесь  $\mu_i$  и  $\mu_i^0$  — химические потенциалы набухшего и ненабухшего полимеров соответственно,  $(\Delta\mu_i)_{\text{см}}$  — изменение химического потенциала полимера при смешении,  $v$  — концентрация эластически активных цепей,  $v_i$  — молярный объем растворителя,  $\varphi_p$  — объемная доля полимера,  $\langle r^2 \rangle_d$  и  $\langle r^2 \rangle_0$  — среднеквадратичные расстояния между концами сетки в сухом и набухшем полимерах соответственно. Душек учитывал также изменение энтропии спшивания и распределение цепей по степени набухания. Если в уравнение (26) подставить выражение для  $(\Delta\mu_i)_{\text{см}}$  из теории Флори — Хаггинса (уравнение (2)), то можно получить условие фазового разделения, зависящее от  $\chi$  и  $v$ . Следовательно, должны существовать критические значения  $\chi$  и  $v$ , при достижении которых (в процессе трехмерной полимеризации) система начнет расслаиваться. Несмотря на наличие экспериментальных данных, согласующихся с теоретическими расчетами, правомерность сделанных Душеком при расчетах допущений вызывает сомнения [89]. Последние обусловлены разногласиями относительно вида упругого потенциала [94, 95], а также отсутствием в реальных условиях заложенной в расчеты пропорциональности между размерами сетки при набухании и объемом поглощенного растворителя.

Таким образом, процессы образования новой фазы, осложненные протекающей химической реакцией, трудно поддаются количественному описанию. Существующие теории этих процессов еще не достигли такого состояния, когда на основе четкой физико-химической модели можно было бы предсказать число, размер и форму частиц, образующихся в любых заданных условиях.

Исследования закономерностей формирования фазовой структуры ЭКС были начаты в самое последнее время [45, 98]. Результаты изучения фазового равновесия, взаимодиффузия компонентов ЭКС и кинетики роста частиц дисперсной фазы были положены в основу развиваемых в этих работах представлений о механизме формирования фазовой структуры гетерофазной полимерной системы. Кинетика роста частиц гетерофазы исследована методами светорассеяния [99] и спектра мутности [100]. Фазовая структура отверженной ЭКС изучена методом электронной микроскопии [101]. Начало фазового расслоения в отверждающейся ЭКС фиксировалось по кинетическим кривым изменения интенсивности светорассеяния. При сравнении этих результатов с данными, приведенными на рис. 7, выяснилось, что фазовый спад систем происходит на более поздней стадии, чем это следует из диаграммы фазового состояния (см. табл. 2). Наблюдаемое различие может быть связано с неадекватностью модели и реальной системы, а также может быть обусловлено термодинамическими причинами. По мере химического превращения ЭО нарушается условие термодинамической устойчивости раствора, которому на диаграмме фазового состояния соответствует прохождение бинодали через точку, определяемую принятой концентрацией и температурой отверждения. Однако процесс выделения частиц гетерофазы начинается не в момент совпадения состава раствора со значением, соответствующим предельной растворимости компонентов, а по достижении некоторой критической степени пересыщения.

Кривые изменения среднего размера частиц дисперсной фазы каучука в ходе отверждения ЭКС, полученные методом снятия спектра мутно-

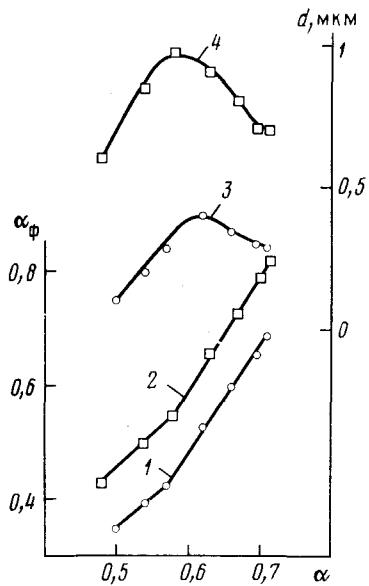


Рис. 10

Рис. 10. Зависимости степени фазового превращения (1, 2) и среднего размера частиц дисперсной фазы (3, 4) от глубины химической реакции для системы (ДГР-ДАП) — ПЭФ-ЗА при 90° и различной исходной концентрации каучука (%): 1, 3 — 0,5; 2, 4 — 1,0 [98]

Рис. 11. Кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам в отверженной системе (ДГР-ДАП) — каучук: 1 — СКН-8ККГ; 2 — СКН-14ККГ; 3 — ПЭФ-ЗА [45]

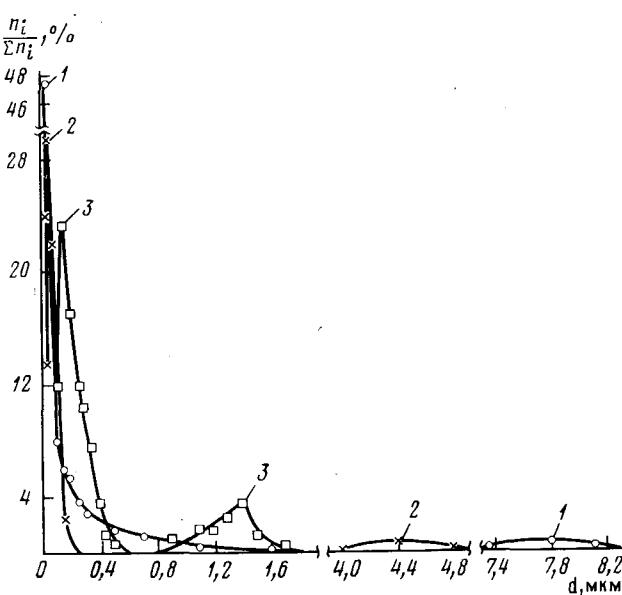


Рис. 11

сти, имеют экстремальный характер (рис. 10). Можно предположить, что наблюдаемый ход кинетических кривых обусловлен появлением в определенный момент времени фракции частиц меньшего размера.

Сопоставление кривых распределения частиц дисперсной фазы каучука по размерам в отверженных ЭКС с фазовыми диаграммами исследуемых систем на стадии смешения (рис. 11) указывает на наличие взаимосвязи между структурой отверженной композиции и совместимостью исходных компонентов. Действительно, наиболее широким является распределение частиц плохо совместимого с ЭО каучука СКН-8ККГ. При использовании наиболее удаленных от критических температур смешения систем, например ЭО ПЭФ-ЗА, распределение существенно сужается. Все исследованные композиции характеризуются бимодальным распределением частиц дисперсной фазы по размерам. С увеличением объемной доли олигомерного каучука бимодальный характер распределения сохраняется. При этом соотношение между крупными и мелкими частицами изменяется: средний размер частиц возрастает.

Особенности фазовой структуры отверженной модифицированной композиции, а именно наличие дискретных, пространственно несвязанных друг с другом частиц каучука, дисперсированных в эпоксидной матрице, свидетельствуют о нуклеационном механизме образования гетерофазы. Наличие двух максимумов на кривой распределения частиц дисперсной фазы каучука по размерам, по-видимому, отражает двухстадийность процесса формирования фазовой структуры.

Анализ полученных результатов позволяет предположить следующий механизм формирования двухфазной структуры отверждающейся ЭКС. Переход системы в неравновесное состояние включает в себя две стадии: зарождение новой фазы (нуклеацию) и ее последующий рост. Скорость роста зародышей определяется параметром, величина которого равна произведению коэффициента взаимодиффузии на градиент концентрации. Градиент концентрации связан в свою очередь со степенью пересыщения раствора, которая пропорциональна скорости химической реакции ЭО. На рис. 7 приведены экспериментально полученные кривые изменения скорости химического превращения и  $D_v$  компонентов ЭКС в зависимости от степени превращения ЭО. Поскольку  $D_v$  и  $dc/dx$  изменяются антибатно, то скорость роста зародышей, как функция времени отверждения, имеет экстремальный характер. Рост частиц в начале процесса лимитируется скоростью химической реакции.

Совместимость компонентов ЭКС определяется время начала зарождения новой фазы (см. рис. 7). Если первичная нуклеация происходит на стадии, лимитируемой величиной градиента  $dc/dx$ , то нарастание пересыщения раствора в ходе поликонденсации ЭО компенсируется диффузионным потоком в направлении центра роста. Особенности этой стадии — укрупнение частиц гетерофазы за счет «диффузионного поедания» более мелких частиц. Компенсация пересыщения нарушается на стадии, контролируемой величиной  $D_v$ . По мере падения  $D_v$  радиус диффузионной сферы вокруг центра роста уменьшается. Следствием этого является возникновение и развитие на периферии этой сферы областей локального пересыщения, в которых дальнейшее химическое превращение вызывает образование новых центров роста — вторичную нуклеацию. Механизм двухстадийной нуклеации подтверждается при исследовании кинетики роста частиц дисперсной фазы каучука. Падение среднего размера частиц гетерофазы по-видимому, и обусловлено вторичной нуклеацией (см. рис. 10).

Двухстадийность процесса формирования фазовой структуры проявляется также в изменении числа частиц гетерофазы в ходе отверждения ЭКС. На первой стадии происходит резкое уменьшение числа частиц гетерофазы вследствие интенсивно протекающих процессов «диффузионного поедания» более мелких частичек. Возрастание числа частиц дисперсной фазы на второй стадии обусловлено вторичной нуклеацией. Последняя может быть вызвана уменьшением способности сшитых макромолекул к набуханию в процессе трехмерной поликонденсации, по аналогии с явлением микросинерезиса [97]. В пользу такого предположения указывают экспериментально [98] полученные зависимости степени фазового превращения от глубины химической реакции в системе (рис. 10). Положение изломов на кривых находится в области критической глубины химического превращения ( $\alpha_{kp}=0,58$  [102]), т. е. вторичная нуклеация начинается в области гелеобразования.

Предположенный механизм структурообразования позволяет выявить характер связи между термодинамической совместимостью компонентов и фазовой структурой отверженных модифицированных композиций. Размер частиц дисперсной фазы ЭКС определяется величинами  $w_p$  и  $t_p$  (временем роста). Величина  $\Delta G_{cm}$  исходной ЭКС определяет «запас» термодинамической устойчивости раствора к расслоению. Чем больше сродство между компонентами, тем больше время жизни отверждающегося раствора, и тем позже осуществляется первая нуклеация, т. е. увеличение совместимости компонентов приводит к уменьшению времени роста и, как следствие, к уменьшению размера частиц, выделившихся на

первой стадии. Действительно, размер частиц, выделившихся после первой нуклеации (второй пик кривых распределения частиц гетерофазы по размерам, см. рис. 11), уменьшается с ростом совместимости. Кроме того, высокая степень пересыщения в системах с хорошо совмещающимися компонентами приводит к более раннему наступлению диффузионного контроля. В результате и скорость роста, и время роста частиц дисперсной фазы, выделившихся после второй нуклеации (первый пик кривых распределения), увеличиваются. Следовательно, с увеличением термодинамического сродства между компонентами распределение частиц дисперсной фазы по размерам сужается.

Таким образом, степень удаленности системы от критической температуры отражается на эволюции фазовых превращений и в конечном итоге определяет характер фазовой структуры.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные в данном обзоре закономерности процесса структурообразования позволяют сделать некоторые выводы о возможных способах регулирования фазовой структуры ЭКС. К факторам, определяющим характер фазовой структуры, можно отнести термодинамические свойства компонентов, а также условия протекания реакции отверждения ЭКС.

Увеличивая термодинамическое сродство между компонентами ЭКС, можно достигнуть более узкого распределения частиц дисперсной фазы по размерам. В пределе для систем с хорошо совмещающимися компонентами устойчивость раствора может сохраняться вплоть до гелеобразования. Тогда двухстадийный процесс формирования фазовой структуры трансформируется в одностадийный, следствием которого является унимодальное распределение частиц гетерофазы по размерам. В этом случае размер частиц с ростом совместимости компонентов уменьшается [6]. Сочетая компоненты различной химической природы, а также варьируя величины их молекулярных масс, можно в широких пределах регулировать средний размер и полидисперсность частиц каучука в отверженных ЭКС. Заметим, что средний размер и полидисперсность частиц гетерофазы взаимосвязаны таким образом, что увеличение одного из этих параметров приводит к увеличению другого и наоборот.

Изменение температурных условий протекания процесса отверждения ЭКС оказывает более сложное влияние на механизм структурообразования. Повышение температуры реакции одновременно приводит к увеличению скорости роста и к уменьшению времени роста частиц. Размер частиц фазовых включений определяется влиянием температуры на каждый из этих факторов; таким образом температурная зависимость размера частиц каучука должна быть экстремальной.

С повышением температуры реакции первичная нуклеация происходит при более высокой степени конверсии. Время, когда начинается вторичная нуклеация, зависит от соотношения между энергиями активации скорости химической реакции и диффузии. Таким образом, с ростом температуры следует ожидать сближения (по  $\alpha$ ) двух последовательных нуклеаций, в результате чего величина полидисперсности частиц должна уменьшиться. Если предположить, что вторичная нуклеация связана с гелеобразованием в системе, то изменение температуры реакции не должно смещать начало стадии диффузионного контроля. Тогда величина полидисперсности будет в меньшей степени зависеть от температуры.

Изменение функциональности исходных олигомеров существенно влияет на величину критической глубины превращения ( $\alpha_{kp}$ ). Таким образом, имеется еще один фактор воздействия на величину полидисперсности частиц. Увеличение концентрации каучука приводит к росту среднего размера частиц дисперсной фазы без существенного изменения полидисперсности. Таким образом, наиболее эффективным способом регулирования размеров и полидисперсности частиц каучука в ходе отверждения ЭКС является варьирование химической природы компонентов.

Развитие исследований гетерофазных полимерных композиций должно быть направлено на создание количественной теории процесса фор-

мирования фазовой структуры, которая будет способствовать более глубокому пониманию связи между химической природой исходных компонентов и фазовой структурой полимерных композиций. На основе количественных соотношений между природой компонентов и структурой композиций станет возможным направленное регулирование физико-механических свойств композиционных материалов, что и определит дальнейший прогресс в этой перспективной области полимерной науки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 243.
2. Сб. Миногокомпонентные полимерные системы. Ред. Гольд Р., М.: Химия, 1974.
3. Розенберг Б. А. В кн.: Препринт И Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии полимеризационно-способных олигомеров, т. 2, Черноголовка, 1977, с. 401.
4. Sultan Y., McGarry F. Polymer Eng. Sci., 1973, v. 13, p. 29.
5. Bucknall C., Uoshi T. Brit. Polym. J., 1978, v. 10, № 1, p. 53.
6. Чалых А. Е., Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Авдеев Н. И., Матвеев В. В., Розенберг Б. А. Пласт. массы, 1981, № 4, с. 25.
7. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Панов Ю. Н. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. Ред. Роговин З. А. М.: Химия, 1970, с. 87.
8. Flory P. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 660.
9. Huggins M. Ibid., 1941, v. 9, p. 440.
10. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell. Univ. Press, Ithaca, 1953, p. 203, 495.
11. Casassa E. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1976, v. 54, p. 53.
12. Shultz A., Flory P. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 4760.
13. Tompa H. Polymer Solutions. London: Butterworths Scient. Publ., 1956, p. 102.
14. Hildebrand J., Prausnitz J., Scott R. Regular and Related Solutions. New York: Princeton, 1970, p. 188.
15. Flory P., Orwoll R., Vrij A. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3507.
16. Eichinger B., Flory P. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 2035.
17. Flory P., Höcker H. Ibid., 1971, v. 67, p. 2258.
18. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Шарова И. М., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С. Высокомолек. соед., А, 1975, т. 17, с. 2766.
19. Тагер А. А. Там же, А, 1977, т. 19, с. 1659.
20. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Руденко И. В. Там же, Б, 1980, т. 22, с. 436.
21. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 893.
22. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед., Б, 1980, т. 22, с. 464.
23. Чалых А. Е. Там же, А, 1975, т. 17, с. 2603.
24. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, с. 97.
25. Веселовский Р. А., Высоцкая Г. В., Липатов Ю. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 915.
26. Allen G., Gee G., Nicholson J. Polymer, 1961, v. 2, p. 8.
27. McIntyre D., Rownds N., Campos-Lopez E. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1969, v. 10, p. 531.
28. Scott R. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 279.
29. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., А, 1979, т. 21, с. 2111.
30. Hildebrand J., Scott R. The Solubility of Nonelectrolytes. New York: Reinhold Publ., 1950.
31. Hildebrand J., Scott R. Regular Solutions. New York: Prentice-Hall, 1962.
32. Ван Кревелен Д. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 135.
33. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. Т. 2. Ред. Фокс Д. М.: Мир, 1968, с. 229.
34. Де-Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1967.
35. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
36. Чалых А. Е., Михайлов Ю. М., Авдеев Н. Н., Лотменцев Ю. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 890.
37. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 189.
38. Haward R. J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C, 1970, v. 4, № 2, p. 191.
39. Kosfeld R., Zumkley L. Colloid. Polymer Sci., 1976, v. 254, p. 565.
40. Маклаков А. И., Стежко А. Г., Маклаков А. А. Высокомолек. соед., А, 1977, т. 19, с. 2611.
41. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Там же, А, в печати.
42. Боровский И. Е., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973, с. 140, 202.
43. Orojno T., Hopfenberg H., Stannett V. J. Macromol. Sci. Phys., B, 1969, v. 3, p. 777.
44. Lundberg J. Ibid., B, 1969, v. 3, p. 693.
45. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 402.

46. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Кузаев А. И., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., А, в печати.

47. Ненахов С. А., Чалых А. Е. Там же, Б, 1979, т. 21, с. 513.

48. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1977, с. 290.

49. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, с. 409.

50. Ребиндер П. А. Избр. тр.: Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978.

51. Каргин В. А. Избр. тр.: Коллоидные системы и растворы полимеров. М.: Наука, 1978, с. 167.

52. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 297.

53. Binsbergen F. J. *Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, v. 11, p. 117.

54. Kargin V. A., Sogolova T. J., Rapoport N. Ya., Kurbanova G. G. *J. Polym. Sci., C*, 1967, v. 16, p. 1609.

55. Слонимский Г. Л., Годовский Ю. К. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, с. 718.

56. Blundell D., Keller A., Kovacs A. J. *Polym. Sci., B*, 1966, v. 4, p. 481.

57. Blundell D., Keller A. J. *Macromol. Sci., B*, 1968, v. 2, p. 301.

58. Keller A., Wellmuth F. J. *Polym. Sci., A*, 1970, v. 2, p. 1443.

59. Keller A., Sadler D. *Ibid.*, A, 1970, v. 2, p. 1457.

60. Weimann P. P. *Chem. Rev.*, 1926, v. 2, p. 217.

61. Kossel W. *Phys. Z.*, 1928, B, 29, S. 553.

62. Becker R., Döring W. *Ann. Phys.*, 1935, B, 24, S. 719.

63. Volmer M. *Kinetik der Phasenbildung*. Dresden — Leipzig: Steinkopff, 1939.

64. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М.: Мир, 1979.

65. Nucleation, v. 1. Ed. Zettlemoyer A. New York: Dekker, 1969.

66. Nucleation, v. 2. Ed. Zettlemoyer A. New York: Dekker, 1976.

67. Turnbull D., Fisher J. *J. Chem. Phys.*, 1949, v. 17, p. 71.

68. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.—Л.: Химия, 1966.

69. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968.

70. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.

71. Avrami M. *J. Chem. Phys.*, 1939, v. 7, p. 1103.

72. Avrami M. *Ibid.*, 1940, v. 8, p. 212.

73. Avrami M. *Ibid.*, 1941, v. 9, p. 177.

74. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975.

75. Дисперсионная полимеризация в органических средах. Ред. Барретт К. Л.: Химия, 1979, с. 132.

76. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров, т. 1—2. М.—Л.: Химия, 1965.

77. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 256.

78. Smith W., Ewart R. *J. Chem. Phys.*, 1948, v. 16, p. 592.

79. Шейнкер А. А., Медведев С. С. *Докл. АН СССР*, 1954, т. 97, с. 111.

80. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньюн П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: ИЛ, 1961.

81. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.

82. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.

83. Полимеризация виниловых мономеров. Ред. Хэм Д. М.: Химия, 1973.

84. Малкин А. Я., Вольфсон С. А., Кулезнев В. Н., Файдель Г. И. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975.

85. Борт Д. Н., Вишневская И. Н. Высокомолек. соед., А, 1971, т. 13, с. 1950.

86. Кучанов С. И., Борт Д. Н. Там же, А, 1973, т. 15, с. 2393.

87. Борт Д. Н., Кучанов С. И., Зегельман В. И. Там же, А, 1975, т. 17, с. 2742.

88. Wunderlich B. *Angew. Chem.*, 1968, B, 80, S. 1009.

89. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979, с. 95.

90. Dusek K., Prins V. *Adv. Polymer Sci.*, 1969, v. 6, p. 1.

91. Dusek K., Seelacek B. *Europ. Polymer J.*, 1971, v. 7, p. 1276.

92. Dusek K. In: *Polymer Networks*. Ed. Chompp A., Newton S. New York: Plenum Press, 1971, p. 245.

93. Dusek K. *J. Polymer Sci., C*, 1972, v. 39, p. 83.

94. Walsh D., Allen G., Ballard G. *Polymer*, 1974, v. 15, p. 366.

95. Graessley W. *Macromolecules*, 1975, v. 8, p. 186.

96. Benoit H., Decker D., Duplessia R., Picot C., Rempp R., Cotton J., Ober R., Faroux B. *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1976, v. 14, p. 2119.

97. Коршунова Т. М., Бресткин Ю. В., Хозин В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед., А, 1979, т. 21, с. 1647.

98. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Богданова Л. М., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Там же, А, в печати.

99. Gallacher L., Betelheim F. J. *Polymer Sci.*, 1962, v. 58, p. 697.

100. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции свето-рассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд. Саратовского ун-та, 1977.

101. Петрова И. И., Чалых А. Е., Авгонов А. А., Лукьянович В. М. Высокомолек. соед., А, 1973, т. 15, с. 1421.

102. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978, с. 236.

Отделение института химической физики АН СССР, Черноголовка  
Московской области; Институт физической химии АН СССР, Москва