РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Д. И. Менделеева

на правах рукописи

**ЖАВОРОНОК ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА**

**РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ КАУЧУК - ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ**

**02.00.06 - высокомолекулярные соединения**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата химических наук

научный руководитель: доктор химических наук,

профессор 3. А. Кочнова

научный консультант: доктор химических наук,

профессор А. Е. Чалых

Москва-2001

**СОДЕРЖАНИЕ**

Стр.

[Введение 5](#bookmark6)

1. [Литературный обзор 7](#bookmark7)
   1. [Эпоксидные олигомеры и модификация их каучуками 7](#bookmark8)
   2. [Каучуки и модификация их эпоксидными олигомерами 10](#bookmark10)
   3. Совместимость и морфология систем «каучук - эпоксидный олигомер» 12
   4. [Процессы отверждения и фазовая структура эпоксикаучуковых композиций, отверждаемых по эпоксидному компоненту 18](#bookmark12)
   5. [Химические процессы в системах каучук - эпоксидный олигомер 26](#bookmark17)
2. Обоснование выбранного направления работы 32
3. Экспериментальная часть 3 5
   1. Объекты исследования 35
   2. Методы получения исследуемых систем 39
   3. Методы исследования 41
4. [Результаты экспериментов **и** их обсуждение 51](#bookmark38)

[4.1. Свойства каучуков и эпоксидных олигомеров 51](#bookmark39)

1. Термостабильность 51
2. Рефрактометрия 54
3. Реологические свойства 64
4. [Взаимодиффузия в каучук - эпоксидных системах 66](#bookmark41)
5. Диффузионные зоны 66
6. Диффузия в отсутствие химического взаимодействия 77
7. Диффузия и химическое взаимодействие 85
8. «Критическое время» 90
   1. [Реокинетика каучук - эпоксидных систем 93](#bookmark47)

[4.4. Химические процессы в каучук - эпоксидных системах 101](#bookmark50)

1. Взаимодействие реакционноспособных функциональных групп 101
2. Г елеобразование 110

з

1. [Свойства каучук - эпоксидных систем 112](#bookmark51)
2. Термомеханические свойства 112
3. Деформационно- прочностные свойства 116
4. Адгезионные свойства 120

[4.6. Механизм процесса совмещения олигомерного карбоксилсодержаще­го каучука и дианового эпоксидного олигомера 128](#bookmark52)

4.7 Отверждение каучук - эпоксидных композиций отвердителями

аминного типа 140

[Выводы 143](#bookmark56)

Приложение 145

[Список литературы 146](#bookmark5)

**ВАЖНЕЙШИЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ**

ВКТР - верхняя критическая температура растворения СКН - синтетический каучук нитрильный ТЭТА - триэтилентетрамин DGEBA - диглицидиловый эфир бисфенола А

А - усилие отслаивания Dv - коэффициент взаимодиффузии

D12 - парциальный коэффициент диффузии эпоксидного олигомера в каучук D2i - парциальный коэффициент диффузии каучука в эпоксидный олигомер Djj - коэффициент самодиффузии эпоксидного олигомера D22 - коэффициент самодиффузии каучука Еп - энергия активации вязкого течения Ed - кажущаяся энергия активации взаимодиффузии E^kt(d) - кажущаяся энергия активации химического взаимодействия по ко

р/ і

акт(гі) - кажущаяся энергия активации химического взаимодеиствия по Ц

н /

-"акт(соон) - кажущаяся энергия активации химического взаимодействия по ксоон

$

Ei - эффективная энергия активации процесса совмещения по данным о tj Еп - эффективная энергия активации процесса совмещения по данным о tjj Е - эффективная энергия активации процесса совмещения по данным о t|n Ев з - модуль эластичности при растяжении G - содержание гель- фракции

kD - кинетический параметр, характеризующий диффузионную подвижность кл - кинетический параметр, характеризующий темп нарастания вязкости ксоон ' кинетическая константа скорости химической реакции по -СООН группам Мс - эффективная молекулярная масса между узлами сшивки Ылл - мольная рефракция по Лорентцу и Лоренцу **R-гд** - мольная рефракция по Гладстону и Дейлу R<d - мольная рефракция по Фогелю Т, Tg - температура, температура стеклования t, t\* - время, «критическое время»

Vm - мольный объём X - координата из ©концентрационной плоскости у, ylv - поверхностное натяжение ус - критическое поверхностное натяжение по Зисману ф - объёмная доля

**ВВЕДЕНИЕ**

Среди множества перспективных полимерных материалов важное место занимают эпоксикаучуковые и каучук - эпоксидные\*^ композиции. Они обла­дают рядом преимуществ по сравнению с композициями на основе отдельно взятых каучуков и эпоксидных олигомеров. Так, введение каучуков в эпоксид­ные олигомеры повышает ударопрочность и эластичность отверждённого ма­териала, а отверждённые эпоксикаучуковые композиции, как правило, приме­няются в качестве покрытий со специальными свойствами, в том числе для за­щитных материалов, покрытий с высокой эластичностью, адгезией и стойкостью к растрескиванию. В то же время, модификация каучуков эпоксидными олигомера­ми придаёт повышенную адгезию и твёрдость и позволяет использовать отвер­ждённый материал в качестве клеёв, герметиков, компаундов, отличающихся хо­рошими прочностными свойствами и высокой адгезией к различным субстратам.

Эпоксикаучуковые и каучук - эпоксидные композиции неоднократно подвер­гались многочисленным исследованиям. Усилиями отечественных и зарубежных исследователей изучены фазовая структура и диффузионные свойства многих би­нарных систем типа «каучук - эпоксидный олигомер» и материалов на их основе (А.Е. Чалых, Г.Ф. Рогинская, Б.А. Розенберг, RJ.J. Williams, J.P. Pascault и др.), ис­следованы химические процессы в смесях реакционноспособных каучуков и эпок­сидных олигомеров (И.Б. Белов, Ю.Р. Эбич, И.К. Григорьянц); Смеси каучуков и эпоксидных олигомеров различной природы, а также отверждённые материалы на их основе неоднократно становились объектами изучения физико-механических, адгезионных, защитных свойств (В.Н. Владимирский, Ю.С. Кочергин и др.), при­чём отмечается их высокая ударопрочность, эластичность, износостойкость, стой­кость к воздействию различных агрессивных сред.

Следует отметить, однако, некоторую односторонность изучения реакци­онноспособных систем типа каучук - эпоксидный олигомер. Такие системы и

**4| Под термином «эпоксикаучуковые» подразумеваются композиции с преобладанием эпоксидного олигомера. (В отличие от «каучук - эпоксидных», содержащих бо'льшее количество каучука).**

протекающие в них процессы изучаются либо исключительно с точки зрения химической природы этих процессов, либо химическим взаимодействием ком­понентов (при исследовании термодинамических характеристик и диффузион­ных свойств системы и её компонентов) необоснованно пренебрегают. Это привело к тому, что в соответствующих работах наблюдается расхождение ки­нетических, физико-химических констант, параметров фазовой структуры.

Всестороннее изучение процессов в реакционноспособных каучук - эпок­сидных системах, с учётом как диффузионных свойств системы, так и химиче­ского взаимодействия её компонентов, по нашему мнению, даёт возможность создать единую картину процесса, учитывающую и молекулярные и функцио­нальные особенности объектов исследования. Это, в свою очередь, позволило бы не только дать объяснение наблюдаемому разбросу литературных сведений о процессах и свойствах каучук - эпоксидных систем, но и обоснованно от­вергнуть некоторые спорные факты, предложив взамен корректные результаты.

Следует отметить, что изучение каучук - эпоксидных систем представляет не только исследовательскую ценность, но и практическую, поскольку отверждение композиций на основе каучук - эпоксидной системы аминными отвердителями по­зволяет получать материалы с весьма ценными свойствами. Использование каучук - эпоксидных композиций с содержанием эпоксидного олигомера менее 50 масс. % для отверждения по эпоксидным группам предоставляет широкие воз­можности для получения высокоэластичных износостойких материалов, свойства которых могут быть дополнительно улучшены за счёт выбора отвердителя и оп­тимизации режимов отверждения.

**ВЫВОДЫ**

. Методами оптической интерферометрии, реовискозиметрии, химического, термомеханического анализа проведено всестороннее исследование реакцио­носпособных бинарных систем карбоксилсодержащий каучук - эпоксидный олигомер, включающее в себя изучение свойств каучук - эпоксидных систем, а также процессов, протекающих при совмещении каучука и эпоксидного олиго­мера. Численно оценены кинетические параметры и энергетические характери­стики процессов, протекающих при совмещении реакционоспособных компо­нентов. Установлена совокупная картина совмещения карбоксилсодержащего каучука и эпоксидного олигомера. Определённые закономерности были ис­пользованы при получении новых типов каучук - эпоксидных материалов, от­верждённых аминными отвердителями.

1. Исследована совместимость и диффузионные характеристики реакционоспо­собных бинарных каучук - эпоксидных систем в широком диапазоне соотно­шений и температур (19-130 °С). Выявлены температурно-временные интерва­лы, в которых не происходит химического взаимодействия компонентов, что позволило определить концентрационные и температурные зависимости коэф- I фициента взаимодиффузии, температурные зависимости парциального ко­эффициента диффузии, а также рассчитать энергию активации взаимо- и само- диффузии каучука и эпоксидного олигомера.
2. Изучено влияние химических процессов на совместимость и диффузионные свойства бинарных каучук- эпоксидных систем. Показано, что химическое взаимодействие каучука и эпоксидного олигомера приводит к падению коэф­фициента взаимодиффузии, а протекание химических реакций до глубоких степеней - к нарушению совместимости компонентов. По данным об измене­нии парциального коэффициента диффузии рассчитаны значения кажущейся энергии активации химического взаимодействия компонентов.

*U* Исследованы химические процессы в бинарных системах карбоксилсодержа­щий каучук- эпоксидный олигомер. Выделена температурно-временная область кинетического контроля, для которой рассчитана энергия активации химиче- ской реакции карбоксильных и эпоксидных групп (по реокинетическим дан­ным - 66,8 кДж/моль, по расходу карбоксильных групп - 65,8 кДж/моль).

1. Установлено, что начиная с определённого момента времени, наряду с химиче­ским взаимодействием карбоксильных и эпоксидных групп, приводящим к об­разованию линейного продукта, возможна реакция между эпоксидными и вто­ричными гидроксильными группами, что приводит к формированию раз­ветвлённого продукта и, затем, к гелеобразованию. Показано, что увеличение мольного избытка эпоксидного олигомера и температуры в исследованных пределах (соотношение -СООН: эпоксигруппа - от 1: 1 до 1: 5 моль, температура 100-150 °С) способствует увеличению доли последней реакции.
2. Исследованы деформационные, термомеханические, адгезионные и поверхно­стные свойства каучук - эпоксидной системы на различных этапах процесса смешения. Показано, что химическое взаимодействие каучука и эпоксидного олигомера приводит к образованию редкосшитой полимерной сетки. Опреде­лены эффективные значения молекулярной массы между узлами сетки для рас­творов разной концентрации. Установлено, что приближение соотношения каучук: эпоксидный олигомер к эквимолярному, увеличение времени и темпе­ратуры химического взаимодействия приводит к уменьшению Мс-
3. Предложена общая схема процесса совмещения карбоксилсодержащего каучу­ка и эпоксидного олигомера, включающая в себя процессы диффузии в отсут­ствие и при наличии химического взаимодействия, а также протекание химиче­ских реакций различной природы, в итоге приводящее к гелеобразованию. Предложенная схема позволяет направленно регулировать совмещение карбок­силсодержащего каучука и эпоксидного олигомера.

Показано, что для получения ударопрочных, высокоэластичных, химстойких каучук - эпоксидных материалов целесообразно использовать аминные отвер- дители, в частности аминосилоксановый отвердитель АСОТ-2. Использование предложенной схемы совмещения карбоксилсодержащего каучука и эпоксид­ного олигомера позволяет направленно регулировать свойства каучук - эпок­сидного материала, отверждённого аминным отвердителем