

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 532.78:541.64

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ  
НА СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

*Н. Е. Доброхотов, М. Ф. Бухина, Т. В. Литвинова*

Исследовано влияние пластификаторов различной химической природы на параметры температурной зависимости скорости кристаллизации хлоропренового и дивинилового каучуков.

Пластификация резиновых смесей, изготовленных из кристаллизующихся каучуков, оказывает влияние как на температуру стеклования  $T_c$ , так и на время половины кристаллизации  $\tau_{1/2}$ . Это влияние определяется химической природой и количеством применяемого пластификатора. Установлено, что между изменением  $\lg \tau_{1/2}$  и  $T_c$  при пластификации существует линейная зависимость: при этом чем больше пластификатор снижает  $T_c$ , тем меньше он замедляет кристаллизацию (или больше ускоряет ее) [1].

Известно, что температурная зависимость  $\tau_{1/2}$  может быть записана в виде [2]

$$\ln \tau_{1/2} = \ln C + \frac{U}{kT} + \psi \frac{T_{\text{пл}}^{\alpha}}{T(T_{\text{пл}}^{\alpha} - T)^{\alpha}}, \quad (1)$$

где  $\psi = S\bar{\sigma}^{\alpha+1}/k \cdot \Delta H^{\alpha} \rho_k$ ,  $C$  — постоянная;  $U$  — энергия активации переноса материала через поверхность раздела расплав — кристалл;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура кристаллизации;  $T_{\text{пл}}^{\alpha}$  — равновесная температура плавления;  $\alpha$  — постоянная, определяемая геометрией роста кристаллов (при трехмерном росте  $\alpha=2$ , при двумерном  $\alpha=1$ );  $S$  — фактор, зависящий от формы кристалла;  $\bar{\sigma}$  — средняя поверхностная энергия образования границы раздела фаз;  $\Delta H$  — теплота плавления,  $\rho_k$  — плотность кристалла.

Цель работы — изучение влияния типа и количества пластификатора на параметры уравнения (1).

Для того чтобы исключить влияние на скорость кристаллизации других факторов кроме пластификации, исследование проводили на смесях, содержащих только каучук и пластификатор. Для экспериментов использовали 1,4-транс-полихлоропрен (наирит НП), 1,4-циис-полибутидан (СКД) с пластификаторами нефтяного (нафтолен Н) и эфирного типа в количестве до 30 вес. ч. на 100 вес. ч. эластомера (табл. 1).

Кинетику кристаллизации изучали с помощью объемной дилатометрии [3, 4]. Температуру стеклования  $T_c$  измеряли с помощью линейного дилатометра [5]. Зависимость между  $\lg \tau_{1/2}$  и  $T_c$  для исследованных систем приведена на рис. 1. Порядок относительного расположения прямых, относящихся к одним и тем же пластификаторам, одинаков для исследованных эластомеров.

Проводили также измерение величины константы Флори — Хаггинса  $\chi_1$ . Для ненаполненных вулканизатов определяли величину равновесного набухания в бензole и в исследуемых пластификаторах. Исходя из величины равновесного набухания вулканизатов в бензole, рассчитывали средний молекулярный вес отрезка цепи, заключенного между соседними узлами вулканизационной сетки ( $M_c$ ). По величине равновесного набухания вулканизатов в исследуемых пластификаторах

Таблица 1

Влияние пластификаторов на равновесную температуру плавления  $T_{\text{пл}}^0$ 

Пластификатор	Наирит НП, вес. ч.				СКД, вес. ч.			
	0	10	20	30	0	10	20	30
Дибутилкарбитол-формаль	75	72	70	69	3	1	-1	-2
Дибутилсебацинат	75	72	70	69	3	1	-1	-2
Бутилолеат	75	72	71	70	-	-	-	-
Дибутилфталат	75	71	69	68	3	0	-3	-4
Нафтolen H	75	72	70	69	3	0	-1	-2

Таблица 2

Значение величин  $\Delta H$  и  $\chi_1$ 

Пластификатор	Наирит НП		СКД	
	$\Delta H$ , кал/моль	$\chi_1$	$\Delta H$ , кал/моль	$\chi_1$
Дибутилкарбитол-формаль	1800	0,62	920	0,41
Дибутилсебацинат	1870	0,62	940	0,46
Бутилолеат	1850	0,76	-	-
Дибутилфталат	1900	0,81	950	0,86
Нафтolen H	1800	0,94	930	1,02
Среднее значение $\Delta H$	1840		930	

вычисляли величину  $\chi_1$  [6]. Основное расчетное уравнение имело вид

$$\chi_1 = \frac{\rho_2 V_1 \bar{v}_2^{-1/2} / M_6 + \bar{v}_2 + \ln(1 - \bar{v}_2)}{\bar{v}_2}, \quad (2)$$

где  $\bar{v}_2$  – объемная доля полимера при равновесном набухании;  $\rho_2$  – плотность полимера;  $V_1$  – мольный объем растворителя.

Полученные таким образом значения  $\chi_1$  приведены в табл. 2.

Для определения величины  $T_{\text{пл}}^0$  изучали плавление предварительно изотермически закристаллизованных образцов при постоянной скорости нагревания 2 град/мин. Отмечали температуры начала  $T_{\text{пл}}$  и конца  $T_{\text{пл}}$  процесса плавления и строили зависимости  $T_{\text{пл}}$  и  $T'_{\text{пл}}$  от температуры кристаллизации  $T$ , которые экстраполировали на прямую  $T_{\text{пл}}=T$ . Ординату точки, в которой зависимости  $T_{\text{пл}}$  и  $T'_{\text{пл}}$  от  $T$  пересекаются между собой и с прямой  $T_{\text{пл}}=T$ , принимали за  $T_{\text{пл}}^0$  [7] (рис. 2). Этот метод нахождения  $T_{\text{пл}}^0$  является приближенным, так как зависимости  $T_{\text{пл}}$  и  $T'_{\text{пл}}$  от  $T$  считали линейными.

Значения  $T_{\text{пл}}^0$  в зависимости от типа и количества применяемого пластификатора приведены в табл. 1. Величина  $T_{\text{пл}}^0$  закономерно уменьшается с увеличением дозировки пластификатора. Полученные данные обрабатывали с помощью уравнения [2]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{1}{(T_{\text{пл}}^0)_0} = \frac{RV_m}{\Delta HV_1} (\bar{v}_1 - \chi_1 \bar{v}_1^2), \quad (3)$$

где  $(T_{\text{пл}}^0)_0$  – величина  $T_{\text{пл}}^0$  в отсутствие пластификаторов,  $V_m$  – мольный объем полимерного звена;  $\bar{v}_1$  – объемная доля пластификатора.

При построении зависимости  $\frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{1}{(T_{\text{пл}}^0)_0}$  от  $(\bar{v}_1 - \chi_1 \bar{v}_1^2)$ , по углу наклона ко-

торой рассчитывали величину  $\Delta H$ , использовали значения  $\chi_1$ , приведенные в табл. 2. Там же приведены и рассчитанные величины  $\Delta H$ . Видно, что величины  $\Delta H$  с точ-

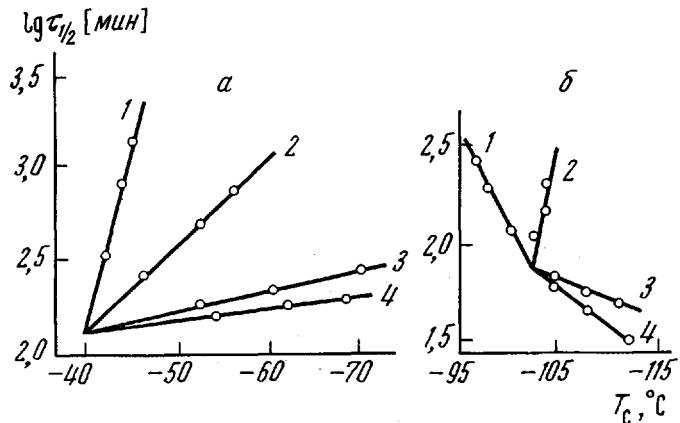


Рис. 1. Зависимость  $\lg \tau_{1/2}$  от  $T_c$  для резин на основе наирита НП при  $20^\circ$  (а) и СКД при  $-40^\circ$  (б)

Пластификаторы: 1 — нафтolen H; 2 — дибутилфталат, 3 — дибутилсебацинат, 4 — дибутилкарбитолформаль

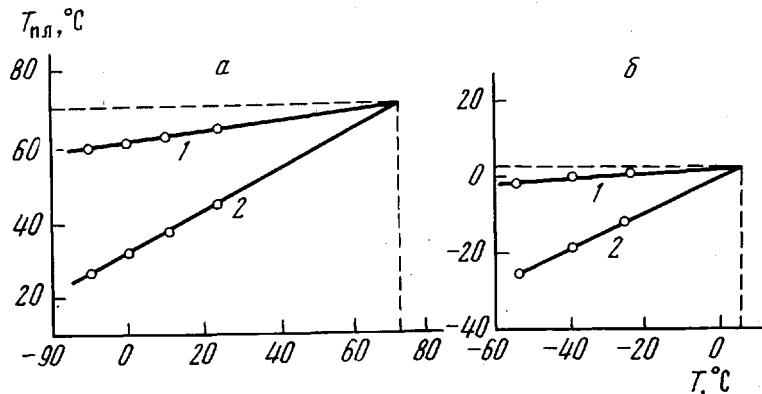


Рис. 2. Определение равновесной температуры плавления наирита НП (а) и СКД (б): 1 —  $T_{пл}$ , 2 —  $T'_{пл}$

ностью до ошибки эксперимента остаются постоянными для одного полимера, независимо от типа применяемого пластификатора; средняя величина  $\Delta H$  для полихлоропрена практически совпадает со значением, известным из литературы (2000 кал/моль) [2]. Все это свидетельствует о применимости уравнения (3) для описания влияния пластификаторов на  $T'_{пл}$ . Напомним, что одной из основных предпосылок при выводе этого уравнения было предположение о том, что пластификатор не входит в кристаллическую решетку полимера.

Обработка кинетических кривых изотермической кристаллизации всех исследуемых систем по уравнению Колмогорова — Аврами [8, 9] показала, что значения показателя степени  $n$  в этом уравнении для всех исследованных систем находятся в пределах 3,6—3,9, что свидетельствует о трехмерном росте кристаллических образований. Поэтому постоянную  $\alpha$  в уравнении (1) можно принять равной двум, что, однако, строго не обоснованно.

Для вычисления остальных параметров уравнения (1) получали экспериментальные данные по температурной зависимости  $\tau_{1/2}$  для пластифицированных эластомеров. При обработке их по уравнению (1) использовали два приема, позволяющие исключить из этого уравнения величину  $U$  [7].

Первый прием сводится к тому, что приняв упрощающее допущение о независимости величин  $U$ ,  $C$  и  $\psi$  от  $T$ , выражают величину  $U$  через  $\psi$  и температуру максимальной скорости кристаллизации  $T_1$  [7, 10, 11]

$$U = \frac{\psi_1 k (T_{пл}^0)^2 (3T_1 - T_{пл}^0)}{(T_{пл}^0 - T_1)^3} \quad (4)$$

Для обозначения получающихся при такой обработке значений  $\psi$  и  $C$  использовался индекс «1» ( $C_1$  и  $\psi_1$ ).

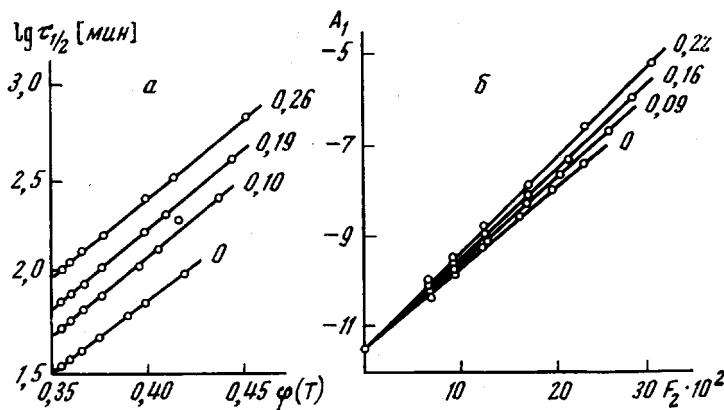


Рис. 3. Зависимость  $\lg \tau_{1/2}$  от  $\varphi(T)$  для наирита НП (а) и величины  $A_1$  от  $F_2(T)$  для СКД (б). Цифры у кривых — объемная доля  $\bar{v}_1$  дибутилфталата

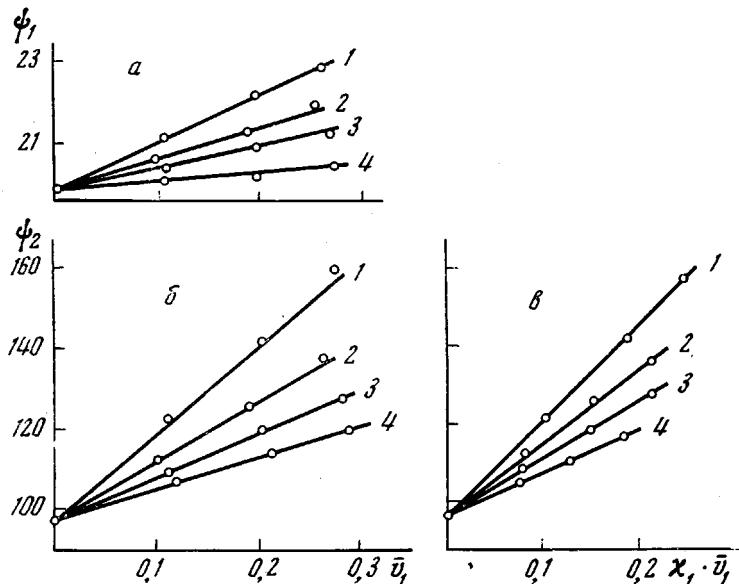


Рис. 4. Зависимость параметров  $\phi_1$  (а) и  $\phi_2$  (б, в) от  $\bar{v}_1$  (а, б) и  $\chi_1 \bar{v}_1$  (в) для наирита НП с различными пластификаторами:  
1 — нафтолен Н, 2 — дибутилфталат, 3 — бутилолеат, 4 — дибутилсебацинат

Подстановка уравнения (4) в соотношение (1) дает [7, 10, 11]

$$\ln \tau_{1/2} = \ln C_1 + \psi_1 \varphi(T), \quad (5)$$

где

$$\varphi(T) = \frac{T_{\text{пп}}^{0.2}}{T} \left[ \frac{3T_1 - T_{\text{пп}}^0}{(T_{\text{пп}}^0 - T_1)^3} + \frac{1}{(T_{\text{пп}}^0 - T)^2} \right]$$

На рис. 3, а в качестве примера приведена зависимость значений  $\lg \tau_{1/2}$  от температурной функции  $\varphi(T)$  для наирита НП с разным количеством дибутилфталата. В этих координатах экспериментальные данные удовлетворительно описываются прямыми, причем величины  $C_1$  могут быть приняты постоянными, не зависящими от  $\bar{v}_1$ . Вопрос о влиянии пластификаторов на величины  $\phi_1$  и  $U$  будет рассмотрен ниже. Однако использованное выше предположение о независимости  $U$  от  $T$  спрашивливо лишь при  $T \gg T_c$ . Второй прием описания экспериментальных данных по температурной зависимости  $\tau_{1/2}$  основан на учете изменения  $U$  с температурой. С этой целью было использовано уравнение, предложенное Гофманом и Виксом [12], подобно тому, как это было сделано Слонимским с сотр. [13]. Тогда

$$U = \frac{c_1 T}{c_2 + T - T_c}, \quad (6)$$

где  $c_1 = 4120$  кал/моль и  $c_2 = 51,6^\circ\text{K}$  мало зависят от типа полимера.

Для обработки экспериментальных данных в этом случае уравнение (1) удобно представить в виде

$$\ln \tau_{\eta} - \frac{U}{kT} = \ln C_2 + \psi_2 \cdot F_2(T), \quad (7)$$

где

$$F_2(T) = \frac{T_{\text{пл}}^{0.2}}{T(T_{\text{пл}} - T)^2}$$

Значения констант  $C$  и  $\psi$ , получающиеся с помощью этого приема, обозначены индексом «2» ( $C_2$  и  $\psi_2$ ).

На рис. 3, б приведена зависимость величины  $A_1 = \lg \tau_{\eta} - \frac{U}{2.3kT}$  от  $F_2(T)$ , где  $U$  вычислено по уравнению (6), для СКД с различным количеством дигидрофталата. Экспериментальные данные хорошо описываются прямыми линиями. Полученные значения  $C_2$ , как и значения  $C_1$ , можно принять постоянными, не зависящими от  $\bar{v}_1$ .

Величины  $\psi_1$  и  $\psi_2$  линейно зависят от  $\bar{v}_1$  (рис. 4). Для  $\psi_1$  эта зависимость хорошо описывается простым эмпирическим уравнением

$$\psi_1 = (\psi_1)_0 [1 + (\chi_1 - 0.5)\bar{v}_1], \quad (8)$$

где  $(\psi_1)_0$  — значения  $\psi_1$  для непластифицированного полимера.

Зависимость  $\psi_2$  от  $\bar{v}_1$  может быть описана эмпирическим уравнением

$$\psi_2 = (\psi_2)_0 + \beta \chi_1 \bar{v}_1, \quad (9)$$

где  $(\psi_2)_0$  — величина  $\psi_2$  в отсутствие пластификаторов;  $\beta$  — некоторый параметр, величина которого изменяется в зависимости от природы пластификаторов (рис. 4, в).

Из уравнений (8) и (9) следует, что при введении термодинамически плохих пластификаторов, которым соответствует большая величина  $\chi_1$ , сильнее возрастают величины  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , т. е. третий член уравнения (1) имеет большее значение.

Рассмотрим теперь влияние пластификаторов на величину второго члена в уравнении (1). При использовании первого приема обработки температурной зависимости  $\tau_{\eta}$ ,  $U$  можно рассчитать по уравнению (4). Эксперимент показал [1], что величины  $T_c$  и  $T_{\text{пл}}^0$  мало изменяются при изменении количества введенного пластификатора. В результате этого значения  $U$ , рассчитанные по уравнению (4), изменяются так же, как и величина  $\psi_1$ , т. е. для полихлоропрена возрастают при введении всех исследованных пластификаторов. Однако известно, что большинство пластификаторов эфирного типа понижают  $T_c$  полихлоропрена. Понижение  $T_c$  и одновременное увеличение  $U$  находятся в противоречии.

Приведенные данные заставляют предположить, что при первом способе обработки определяются не истинные значения  $U$  и  $\psi$ , а некоторые усредненные величины, зависящие от обоих этих параметров.

Величина  $U$ , вычисленная по уравнению (6) и используемая при втором способе обработки, изменяется в соответствии с изменением  $T_c$ . Таким образом, использование второго способа более пригодно для изучения влияния пластификаторов на процесс кристаллизации.

Как следует из применимости уравнения (3) для описания влияния пластификаторов на величину  $T_{\text{пл}}^0$ , пластификаторы не входят в кристаллическую решетку полимера. Поэтому при введении пластификаторов увеличение  $\psi_2$  может происходить, по-видимому, только за счет возрастания свободной поверхностной энергии образования границы раздела фаз  $\delta$  (см. уравнение (1)). Очевидно, что это происходит за счет взаимодействия полимера и пластификатора. Поскольку, в первом приближении, величина  $\chi_1$  может служить мерой межмолекулярного взаимодействия, понятно, что

увеличение  $\psi_2$  при пластификации находится в тесной зависимости от величины  $\chi_1$ .

Кроме того, величина  $\psi_2$  зависит от величины коэффициента  $\beta$ . Как следует из рис. 4, в, наибольшее значение  $\beta$  следует приписать нефтяному маслу типа нафтолен Н, и далее в порядке уменьшения: дибутилфталату, бутилолеату и дибутилсебацинату. Аналогичный порядок изменения  $\beta$  имеет место и для СКД.

В таком же порядке располагаются пластификаторы по уменьшению мольного объема. Наибольший мольный объем, а следовательно, и «объем» молекул имеет нафтолен Н, содержащий в своей структуре конденсированные ароматические и нафтеновые кольца. Следующими по «объему» молекулами обладает дибутилфталат. Еще меньше «объем» молекул бутилолеата и дибутилсебацината.

Таким образом, можно предположить, что величина коэффициента  $\beta$  определяется объемом молекул пластификатора. Внедряясь между полимерными цепями, такие «объемные» молекулы, по-видимому, препятствуют образованию кристаллов полимера.

Суммарный эффект влияния пластификаторов на кристаллизацию определяется относительным вкладом изменения второго и третьего членов уравнения (1). Изменение третьего члена определяется величинами  $\chi_1$  и  $\beta$ . Изменение второго члена целиком определяется влиянием пластификаторов на  $T_c$ .

Экспериментальные данные показывают, что в пределах используемых дозировок пластификаторов с большой точностью выполняется правило Каргина — Малинского (правило объемных концентраций) [14]

$$\Delta T_c = \bar{K} \bar{v}_1, \quad (10)$$

где  $\Delta T_c$  — понижение  $T_c$  при пластификации;  $\bar{K}$  — коэффициент пропорциональности.

Таким образом, зная характер влияния пластификаторов на  $\psi$  и  $U$ , можно прогнозировать его влияние на скорость кристаллизации. Такое прогнозирование легче провести на базе первого способа обработки экспериментальных данных, основанного на предположении  $U=\text{const}$ . Использование второго способа требует независимого определения величины  $\beta$ , что в настоящее время не представляется возможным.

Подставляя в уравнение (5) значения  $\psi_i$ , определенные по уравнению (8), получим

$$\ln \tau_{v_1} = \ln C_1 + (\psi_1)_0 [1 + (\chi_1 - 0,5) \bar{v}_1] \varphi(T) \quad (11)$$

При  $\bar{v}_1=0$  уравнение (11) примет вид соотношения (5), где  $\psi_1=(\psi_1)_0$ . Так как величина  $T_{\text{пл}}^0$  сравнительно мало меняется при введении пластификаторов (табл. 1), то изменения  $\varphi(T)$  при сравнительно больших перехлаждениях ( $T_{\text{пл}}^0 - T = 20 - 30^\circ$ ) малы по сравнению с изменениями  $\psi_1$ . Поэтому, пренебрегая зависимостью  $\varphi(T)$  от  $T_{\text{пл}}^0$ , вычтем из уравнения (11) уравнение (5). Учитывая, что  $C_1$  не изменяется при пластификации, получим

$$\ln \tau_{v_1} = \ln (\tau_{v_1})_0 + (\psi_1)_0 (\chi_1 - 0,5) \bar{v}_1 \varphi(T) \quad (12)$$

Выразив объемную долю пластификатора  $\bar{v}_1$  через  $\Delta T_c$  по уравнению (10), получим

$$\ln \tau_{v_1} = \ln (\tau_{v_1})_0 + \frac{1}{\bar{K}} (\psi_1)_0 (\chi_1 - 0,5) \varphi(T) \Delta T_c \quad (13)$$

Это соответствует установленному ранее [1] эмпирическому линейному соотношению между  $\lg \tau_{v_1}$  и  $\Delta T_c$ .

Уравнения (12) и (13) можно использовать для прогнозирования величины  $\tau_{\eta}$  пластифицированных эластомеров на основании данных о кристаллизации эластомера в отсутствие пластификаторов и о взаимодействии полимера и пластификатора.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
4 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Доброхотов, Т. В. Литвинова, М. Ф. Бухина, П. И. Зубов, Каучук и резина, 1972, № 8, 7.
  2. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
  3. N. Bekkedahl, L. Wood, J. Chem. Phys., 9, 193, 1941.
  4. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Н. П. Кузнецов, Каучук и резина, 1964, № 10, 7; 1965, № 3, 41.
  5. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
  6. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Каучук и резина, 1959, № 6, 16.
  7. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
  8. А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, серия математ., 1937, № 3, 355.
  9. M. A. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 177, 1941.
  10. A. N. Gent, J. Polymer Sci., 18, 321, 1955.
  11. М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 5, 1725, 1963.
  12. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Chem. Phys., 37, 1723, 1962.
  13. В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. С. Папков, Е. А. Любавская, Высокомолек. соед., A15, 224, 1973.
  14. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 767, 1950.
-