

УДК 541.64 : 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ЦИС-ПОЛИИЗОПРЕНА
И НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОМ

Тагер А. А., Кириллова Т. И., Адамова Л. В.,
Колмакова Л. К., Берлин А. А., Френкель Р. Ш.,
Межиковский С. М.

Методами обращенной газовой хроматографии и последовательной интегральной сорбции определены свободные энергии смешения цис-полиизопрена (СКИ-3) и бутадиеннитрильных сополимеров (СКН-18 и СКН-26) с α , ω -диметакрилатом (триэтиленгликоля), значения которых удовлетворительно совпадают. Показано, что система СКН-26 – ТГМ-3 совместима и термодинамически устойчива во всей области составов и характеризуется отрицательными значениями χ_{23}^{\prime} . С уменьшением полярности каучука совместимость компонентов ухудшается. Каучук СКИ-3 практически несовместим с ТГМ-3.

Модификация каучуков с помощью полимеризационноспособных олигомеров, предложенная Берлиным [1], в настоящее время широко применяется в промышленности с целью получения резин, обладающих ценным комплексом свойств. При смешении каучуков и олигомеров в зависимости от их природы возможно получение как однородных, так и неоднородных смесей. Поэтому изучение совместимости каучуков и полимеризационноспособных олигомеров представляет практический интерес.

Данная работа посвящена изучению термодинамической совместимости смесей цис-полиизопренового каучука СКИ-3 и бутадиеннитрильных сополимеров СКН-18 и СКН-26 с α , ω -диметакрилатом (триэтиленгликоля) (ТГМ-3) с помощью динамического метода обращенной газовой хроматографии [2–5] и статического метода сорбции [6–9].

Объектами исследования служили промышленные образцы каучуков СКИ-3 ($M_v=460 \cdot 10^3$, $\rho^{25}=0,915 \text{ г}/\text{см}^3$); СКН-18 ($M_v=300 \cdot 10^3$, $\rho^{25}=0,954 \text{ г}/\text{см}^3$); СКН-26 ($M_v=159 \cdot 10^3$, $\rho^{25}=0,962 \text{ г}/\text{см}^3$). Были исследованы смеси разных составов.

Весовой вариант метода сорбции. Измеряли последовательную интегральную сорбцию паров бензола на образцах СКИ-3, СКН-18, СКН-26, ТГМ-3 и смесях каучуков с ТГМ-3. Определяли равновесное количество сорбированных паров и равновесное давление пара при 25° [6]. Чувствительность кварцевых спиралей составляла $0,3\text{--}0,5 \text{ мм}/\text{мг}$, давление пара измеряли с точностью $\pm 0,5 \text{ мм}$. На основании концентрационной зависимости относительного давления пара бензола рассчитывали величины разностей химических потенциалов компонентов и свободную энергию их смешения. Затем по методу, предложенному Тагер с сотр. [7, 8], рассчитывали свободную энергию смешения каучуков с ТГМ-3 по уравнению

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}), \quad (1)$$

где ΔG_I , ΔG_{II} , ΔG_{III} — соответственно свободные энергии смешения с бензолом индивидуальных компонентов и их смесей, отнесенные к 1 г компонента или смеси; ω_1 и ω_2 — весовые доли компонентов в смеси.

Хроматографический метод. Хроматографическое исследование проводили на приборе «Цвет-4-67» с пламенно-ионизационным детектором. Инертным носителем служил силанизированный хроматон марки N-AW-DMCS (фракция 0,125 — 0,160 мм). Для приготовления насадок рассчитанные количества каучука СКИ-3 и ТГМ-3 растворяли в хлороформе, а каучука СКН-26 и ТГМ-3 в ацетоне, в полученные растворы

вводили навеску носителя. Растворитель удаляли при постоянном перемешивании содержимого колб при комнатной температуре до постоянного веса насадки. Общее количество неподвижной фазы (1,5—10%) определяли прокаливанием при 800°. Насадки загружали в стеклянные U-образные колонки, присоединяемые к хроматографу. Газом-носителем служил азот. В качестве сорбата использовали пары бензола (х.ч.). Опыт проводили при температурах 25, 35 и 45±0,5°.

Если время удерживания бензола t_R зависело от количества пробы, то проводили экстраполяцию к нулевой пробе; учитывали возможность адсорбции сорбата на поверхности неподвижной фазы, и при зависимости удерживаемого объема от скорости газа-носителя экстраполировали его величину к нулевой скорости. Подробно методика определения и расчета величин удерживания описана в работе [10].

Полученные значения абсолютных удельных удерживаемых объемов всех изученных систем приведены в табл. 1 и для некоторых систем на рис. 1. Видно, что для обеих смесей V_g возрастает с увеличением содержа-

Таблица 1

Абсолютные удельные удерживаемые объемы бензола

Весовое соотношение каучук : ТГМ-3	V_g (см ³ /г) для					
	СКИ-3 + ТГМ-3 при			СКН-26 + ТГМ-3 при		
	25°	35°	45°	25°	35°	45°
1 : 0	533	342	234	648	422	282
0,99 : 0,01	536	360	249	—	—	—
0,96 : 0,04	568	371	258	—	—	—
0,87 : 0,13	630	406	282	686	453	307
0,80 : 0,20	665	434	312	—	—	—
0,67 : 0,33	—	—	—	753	499	342
0,55 : 0,45	—	—	—	751	493	335
0,40 : 0,60	—	—	—	778	520	356
0,10 : 0,90	—	—	—	802	554	389
0 : 1	746	496	349	746	496	349

ния ТГМ-3, причем наблюдается положительное отклонение V_g от аддитивных значений, которые больше для системы СКИ-3+ТГМ-3. Положительные отклонения от аддитивности наблюдали авторы работы [11] для системы ПС — модификатор. В то же время для смесей ПВХ — ди-*n*-октилфталат наблюдаются отрицательные отклонения величин удерживаемых объемов от аддитивных значений [2], так же как и в работе [12]. По-видимому, уменьшение V_g по сравнению с аддитивным значением связано со специфическим взаимодействием между компонентами. Из рис. 1 можно сделать вывод, что ТГМ-3 взаимодействует лучше с СКН-26, чем с СКИ-3.

Термодинамические параметры взаимодействия компонентов смесей. Из данных обращенной газовой хроматографии были рассчитаны коэффициенты активности сорбата для бесконечно разбавленного относительно его раствора γ_1^∞ и избыточный химический потенциал сорбата $\mu_1^{x\infty}$. Расчет проводили по уравнениям

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273,2R}{V_g p_1^0 M_2} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (2)$$

$$\mu_1^{x\infty} = RT \ln \gamma_1^\infty, \quad (3)$$

где M_2 — молекулярная масса неподвижной фазы, p_1^0 , B_{11} и V_1 — давление насыщенного пара, второй вириальный коэффициент и мольный объем сорбата при температуре T , R — универсальная газовая постоянная.

Такие расчеты были сделаны для бензола, сорбирующегося на индивидуальных компонентах и их смесях.

В согласии с работой [7] мы предположили, что алгебраическая сумма величин $\mu_1^{E\infty}$ смеси и $\mu_1^{E\infty}$ компонентов выражается уравнением

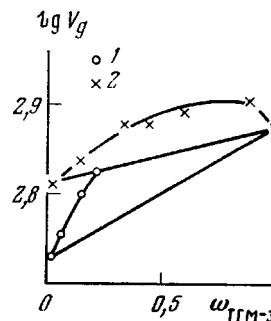
$$-g^E = \mu_{1(\text{см})}^{E\infty} - (x_1 \mu_{1(1)}^{E\infty} + x_2 \mu_{1(2)}^{E\infty}), \quad (4)$$

где g^E — мольная избыточная свободная энергия смешения компонентов неподвижной фазы, x_1 и x_2 — мольные доли компонентов смеси. Уравнение (4) эквивалентно уравнению [13, 14]

$$g^E = RT (\ln V_{\bar{M}} - x_1 \ln V_{M_1} - x_2 \ln V_{M_2}), \quad (5)$$

где $V_{\bar{M}}$, V_{M_1} и V_{M_2} — мольные удерживаемые объемы сорбата смесью и индивидуальными компонентами, соответственно равные; $V_{\bar{M}} = V_{g\text{ см}} \bar{M}$, $V_{M_i} =$

Рис. 1. Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема бензола от состава бинарных фаз для смесей СКИ-3 + ТГМ-3 (1) и СКН-26 + ТГМ-3 (2) при 25°



$=V_{g\text{ см}} M_1$, $V_{M_1}=V_{g\text{ см}} M_2$; M_1 , M_2 и \bar{M} — молекулярные массы компонентов и смешанной фазы.

При использовании уравнения (5) подставляли в него кажущиеся мольные доли компонентов в неподвижной фазе, которые рассчитывали по уравнениям

$$x_1^* = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_{\text{зв}}} ; \quad x_2^* = \frac{m_2/M_{\text{зв}}}{m_1/M_1 + m_2/M_{\text{зв}}}, \quad (6)$$

где m_1 и M_1 — масса и молекулярная масса ТГМ-3, m_2 и $M_{\text{зв}}$ — масса и молекулярная масса мономерного звена каучука. Среднюю молекулярную массу смешанной фазы вычисляли по уравнению $\bar{M} = x_1^* M_1 + x_2^* M_{\text{зв}}$.

Идеальную свободную энергию смешения компонентов вычисляли по уравнению

$$\Delta g_{\text{ид}} = RT (x_1^* \ln x_1^* + x_2^* \ln x_2^*), \quad (7)$$

а свободную энергию смешения Δg_x , отнесенную к 1 г смеси, — по уравнению

$$\Delta g_x = \frac{\Delta g_{\text{ид}} + g^E}{\bar{M}} \quad (8)$$

В табл. 2 приведены значения рассчитанных таким способом величин Δg_x при трех температурах. Из таблицы видно, что с повышением температуры величины Δg_x для всех систем становятся более положительными или менее отрицательными, что свидетельствует об уменьшении совместности всех изученных систем с повышением температуры.

На рис. 2 представлена зависимость величин Δg_x , определенных двумя методами, от состава. Видно, что значения Δg_x , рассчитанные из данных динамического и статического методов, хорошо согласуются между собой. Наблюдаемый характер изменения Δg_x с составом для изученных смесей различен. Так, для смеси СКН-26+ТГМ-3 во всей области составов $\Delta g_x < 0$ и $\partial^2 g / \partial \omega^2 > 0$. Это характерно для термодинамически устойчивых систем [15], следовательно, СКН-26 и ТГМ-3 полностью совместимы, что гаран-

тирует неизменность эксплуатационных свойств их смесей во времени. Полученные выводы согласуются с технологическим поведением этих смесей [16]. Для двух остальных смесей при увеличении количества ТГМ-3 Δg_x меняет знак: при малом содержании ТГМ-3 $\Delta g_x < 0$, при большом —

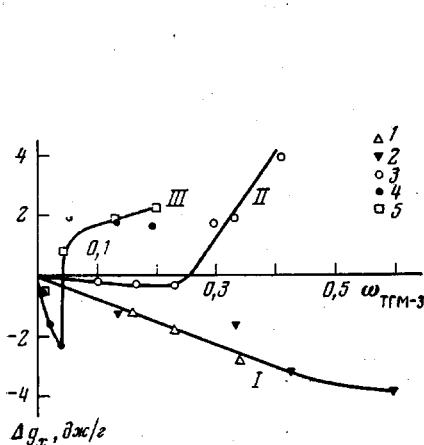


Рис. 2

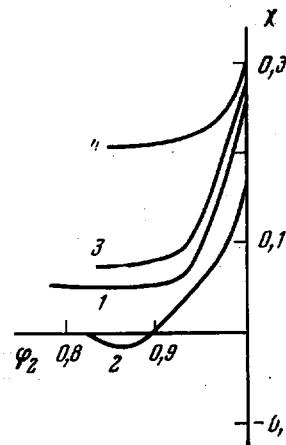


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость средней свободной энергии смешения каучуков с ТГМ-3, отнесенной к 1 г смеси, от весовой доли олигоэфира для:
I — СКН-26+ТГМ-3, II — СКН-18+ТГМ-3 и III — СКИ-3+ТГМ-3; 1, 3, 4 — статический метод; 2, 5 — динамический

Рис. 3. Зависимость параметра взаимодействия Флори — Хаггинса бинарной системы полимер (полимер — олигомер) — бензол от объемной доли полимера СКН-26 (1); ТГМ-3 (2), СКН-26 + ТГМ-3 (0,87 : 0,13) (3) и СКН-26 + ТГМ-3 (0,67 : 0,33) (4)

$\Delta g_x > 0$, что указывает на ограниченную совместимость компонентов. Для системы СКИ-3+ТГМ-3 это наблюдается при очень незначительном содержании ТГМ-3 (весовая доля ТГМ-3 $< 0,04$), что согласуется с реологическим поведением указанной смеси, для которой обнаружен экстремальный

Таблица 2

Свободные энергии смешения компонентов смесей

Весовое соотношение каучук : ТГМ-3	Δg_x (ддж/г смеси) для					
	СКИ-3 + ТГМ-3 при			СКН-26 + ТГМ-3 при		
	25°	35°	45°	25°	35°	45°
0,99 : 0,01	-0,55	1,18	1,62	—	—	—
0,96 : 0,04	0,81	1,48	2,10	—	—	—
0,87 : 0,13	1,96	2,13	2,70	-1,40	-1,01	-0,61
0,80 : 0,20	2,40	2,97	4,66	—	—	—
0,67 : 0,33	—	—	—	-1,66	-1,34	-0,80
0,55 : 0,45	—	—	—	-3,16	-3,13	-3,02
0,40 : 0,60	—	—	—	-3,88	-3,59	-3,48
0,10 : 0,90	—	—	—	-3,78	-3,37	-3,30

рост вязкости при микродобавках ТГМ-3 [17]. Авторы связывают это с изменением размеров элементов надмолекулярной структуры при переходе от однофазной системы к двухфазной. Для смеси СКН-18+ТГМ-3 термодинамическая совместимость и устойчивость сохраняется до больших по сравнению со смесью СКИ-3+ТГМ-3 количеств олигоэфира. Получен-

ные данные показывают, что по мёре увеличения полярности каучука его термодинамическая совместимость с полярным ТГМ-3 увеличивается в ряду СКН-3, СКН-18, СКН-26.

Для системы СКН-26+ТГМ-3 на основании данных по сорбции паров бензола рассчитывали параметр взаимодействия χ . Расчет проводили по уравнению Флори

$$\ln p_1/p_1^0 = \ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi_{12}\varphi_2^2, \quad (9)$$

используя экспериментальные значения относительного давления пара бензола над растворами разных концентраций. На рис. 3 приведена зависимость параметров χ от объемной доли полимерной компоненты в области составов, близких к чистому полимеру. Для всех систем χ является возрастающей функцией концентрации, как это обычно наблюдается для полимеров, находящихся в эластическом состоянии [18].

На основании этих данных рассчитывали параметр взаимодействия системы полимер — олигомер χ_{23}' . Расчеты вели по уравнению, предложенному Паттерсоном [4]

$$\chi_{23}' = \frac{\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3 - \chi_{1(23)}}{\varphi_2\varphi_3}, \quad (10)$$

где χ_{12} , χ_{13} , $\chi_{1(23)}$ — параметры взаимодействия систем бензол (1) — каучук (2), бензол — ТГМ-3 (3) и бензол — смесь (23); φ_2 и φ_3 — объемные доли компонентов в смеси и по уравнению Скотта [19]

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1-\varphi_1) + (\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3)(1-\varphi_1) - \chi_{23}'\varphi_2\varphi_3, \quad (11)$$

где φ_1 — объемная доля бензола.

При расчете по уравнению (10) использовали значения параметров χ_{12} , χ_{13} и $\chi_{1(23)}$, экстраполированные к концентрации $\varphi_1=0$. Известно [20], что уравнение Скотта дает правильную информацию о взаимодействии компонентов при минимальном количестве растворителя. Поэтому расчет по уравнению (11) проводили при объемных долях растворителя $\varphi_1=0,05$ и $0,10$.

Ниже приведены параметры термодинамического взаимодействия между компонентами для систем СКН-26 (2) — ТГМ-3 (3) — бензол (1).

Соотношение каучук — ТГМ-3 (по весу)	0,87 : 0,13	0,67 : 0,33
χ_{23}' по уравне- нию (10)	-0,21	-0,36
χ_{23}' по уравне- нию (11) *	-0,32/-0,11	-0,56/-0,54

Видно, что значения χ_{23}' , рассчитанные по обоим уравнениям, отрицательны, что в соответствии с предсказаниями теории [19] и данными для систем полимер — полимер [21] характерно для совместимых систем и находится в корреляции с отрицательными значениями Δg_x , представленными на рис. 2.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Институт химической физики
АН ССР

Поступила в редакцию
5 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Берлин, T. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 371; A. A. Берлин, C. M. Межиковский, ЖБХО им. Д. И. Менделеева, 21, 531, 1976.
2. C. S. Su, D. Patterson, H. P. Schreiber, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1025, 1976.
3. O. Olabisi, Macromolecules, 8, 316, 1975.
4. C. S. Su, D. Patterson, Macromolecules, 10, 708, 1977.

* В числителе — значение χ_{23}' при объемной доле бензола 0,05; в знаменателе — при 0,10.

5. А. Г. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A16, 1919, 1974.
 6. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
 7. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипогтина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
 8. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978.
 9. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., A17, 2766, 1975.
 10. А. А. Тагер, Т. И. Кириллова, Т. В. Иканина, Высокомолек. соед. A20, 2543, 1978.
 11. Р. Н. Новицкая, М. С. Вигдергауз, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2798.
 12. И. М. Шевчук, В. А. Гранжан, В. М. Сахаров, Н. В. Коваленко, Ж. общ. химии, 39, 2638, 1969.
 13. A. Waksmundzki, Z. Suprunowicz, J. Chromatog., 18, 232, 1965.
 14. M. C. Вигдергауз, Р. И. Измайлова, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», 1970.
 15. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
 16. Р. Ш. Френкель, Докторская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1979.
 17. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Е. И. Васильченко, Н. В. Прозоровская, И. К. Чуракова, Р. Ш. Френкель, Е. В. Хабарова, И. И. Тугов, Коллоидн. ж., 38, 537, 1976.
 18. P. J. Flori, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
 19. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
 20. T. K. Kwei, T. Nishi, R. F. Roberts, Macromolecules, 7, 667, 1974.
 21. А. А. Тагер, В. С. Блинов, Высокомолек. соед., B20, 657, 1978.
-

THE THERMODYNAMICAL COMPATIBILITY OF *CIS*-POLYISOPRENE AND NITRILE RUBBERS WITH OLIGOESTER ACRYLATE

*Tager A. A., Kirillova T. I., Adamova L. V., Kolmakova L. K.,
Berlin A. A., Frenkel' R. Sh., Mezhikovskii S. M.*

S u m m a r y

Using methods of reversed gas chromatography and successive integral sorption, the free energies of mixing of *cis*-polyisoprene (SKI-3) and butadiene nitrile copolymers (SKN-18 and SKN-26) with α,ω -dimethacrylate of triethyleneglycole (TGM-3) have been determined. The values of the energies were satisfactorily coincided. It was shown that SKN-26 – TGM-3 system is compatible and thermodynamically stable within the all range of compositions and is characterized by the negative values χ_{23}' . The compatibility of components gets worse with the decrease of the rubber polarity and growth of temperature. SKI-3 rubber is practically incompatible with TGM-3.