

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ  
В СИСТЕМЕ КАУЧУК — КАУЧУК**

*Кириллова Т. И., Тагер А. А., Френкель Р. Ш.*

Методом обращенной газовой хроматографии определены энергии Гиббса, энталпии, энтропии смешения и параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса систем НК — СКД, СКЭП — фторкаучук, причем первая из них является термодинамически совместимой, а вторая несовместимой. Рассчитаны спинодали для обеих систем по температурной зависимости  $\Delta g_x$  от состава. Нижняя критическая температура растворения системы НК — СКД лежит в области 360 К, а верхняя критическая температура растворения системы СКЭП — фторкаучук — в области 620 К.

Первые работы по термодинамической совместимости каучуков друг с другом принадлежат Слонимскому с сотр. В работах оценивали совместимость по механическим свойствам смесей, по теплотам взаимного смешения каучуков и с помощью метода Добри по расслаиванию растворов. В последующем совместимость каучуков оценивали главным образом по температуре стеклования  $T_c$  смесей, измеряемой различными методами, и по параметрам термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$ , определенных для трехкомпонентных систем полимер — полимер — растворитель. Данные по энергиям Гиббса смешения  $\Delta G$  и параметрам  $\chi_{23}$  для смесей каучуков без растворителя в литературе отсутствуют, хотя многие исследователи обращают внимание на то, что именно параметр  $\Delta G$  — наиболее правильная мера оценки совместимости полимеров [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению термодинамики взаимодействия каучуков различной химической природы друг с другом с помощью метода обращенной газовой хроматографии, который ранее был применен для изучения совместимости ряда полимеров [3—7].

Исследовали промышленные образцы каучуков, которые не подвергали дополнительной очистке: НК (смокед-шифтс) с характеристической вязкостью  $[\eta]$  в толуоле при 298 К, равной 20 м<sup>3</sup>/кг, и плотностью  $d^{298}$  900 кг/м<sup>3</sup> был предварительно пластицирован на вальцах при 323 К в течение 900 с; СКД марки СКД-СР (стереорегулярный разветвленный с содержанием 1,2-звеньев 76%) с  $[\eta]$  в толуоле при 298 К, равной 19,8 м<sup>3</sup>/кг, и  $d^{298}$  898 кг/м<sup>3</sup>; СКЭП марки СКЭПТ-40 с  $[\eta]$  в толуоле при 298 К, равной 11 м<sup>3</sup>/кг, и  $d^{298}$  859 кг/м<sup>3</sup>; фторкаучук СКФ-32 с  $M > 10^6$  и  $d^{298}$  1836 кг/м<sup>3</sup>.

Для исследования были приготовлены хроматографические колонки с индивидуальными каучуками и их смесями, содержащими НК и СКД в соотношении 2 : 98, 10 : 90, 50 : 50, 90 : 10, 98 : 2 вес. ч. и СКЭПТ и СКФ-32 в соотношении 10 : 90, 20 : 80, 50 : 50, 80 : 20, 90 : 10 вес. ч.

В работе был использован хроматограф «Цвет 4-67» с пламенно-ионизационным детектором. Подробно методика изложена в работе [8]. При выборе сорбатов руководствовались соображениями, приведенными в литературе [9], и использовали жидкости, своим взаимодействием минимально возмущающие компоненты неподвижной фазы. В качестве сорбата для системы НК — СКД был использован *n*-тексан, для системы СКЭПТ — СКФ-32 — *n*-октан. Температуры хроматографических измерений были, как правило, не менее чем на 50° выше  $T_c$  исследуемых каучуков и составляли 298, 323, 348 К для первой системы и 318, 338, 358 К — для второй.

**Удельные удерживаемые объемы.** Для всех исследованных систем не наблюдали зависимости удельного удерживаемого объема сорбата  $V_g^T$  от величины его пробы. Зависимость  $V_g^T$  от скорости газа-носителя для НК при всех температурах, СКД и смесей НК — СКД при температурах 323 К и выше, СКЭПТ, СКФ-32 и их смесей, начиная с температуры 358 К, от-

существовала, т. е. диффузионная проницаемость была большой, что приводило к быстрому установлению равновесия. Для остальных насадок с возрастанием скорости газа-носителя, как это часто наблюдается [10],  $V_g^T$  увеличивался. Для получения равновесных значений  $V_g^T$  проводили экстраполяцию к нулевой скорости газа-носителя. Для всех исследуемых каучуков наблюдали зависимость равновесной величины  $V_g^T$  от толщины полимерной пленки и проводили экстраполяцию на бесконечно большое содержание неподвижной фазы, тем самым вычитали вклад, который вносят адсорбционные эффекты в величины удерживаемого объема.

**Параметры взаимодействия  $\chi_{23}$  каучуков друг с другом.** На основании экспериментальных данных по абсолютным удельным удерживаемым объемам сорбатов  $V_g$  рассчитывали параметры взаимодействия сорбата с каждым из каучуков  $\chi_{12}^\infty$  и  $\chi_{13}^\infty$  и их смесями  $\chi_{1(23)}^\infty$ . Расчет проводили по уравнениям Паттерсона [11, 12]

$$\chi_{12}^\infty = \ln \left[ \frac{273,2 R v_2}{p_1^0 V_g V_1} \right] - \left( 1 - \frac{V_1}{M_2 v_2} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1),$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $v_2$  — удельный объем полимера;  $p_1^0$ ,  $V_1$ ,  $B_{11}$  — давление насыщенного пара, мольный объем и второй вириальный коэффициент сорбата при температуре опыта  $T$ ;  $M_2$  — средняя ММ полимера.

$$\chi_{1(23)}^\infty = \ln \frac{273,2 R (w_2 v_2 + w_3 v_3)}{p_1^0 V_g V_1} - \left( 1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \Phi_2 - \left( 1 - \frac{V_1}{V_3} \right) \Phi_3 - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1),$$

где  $w_2$ ,  $w_3$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  — весовые и объемные доли полимеров в неподвижной фазе;  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  — мольные и удельные объемы полимеров; остальные величины имеют тот же физический смысл, что и ранее.

Полученное нами значение параметра  $\chi_{1(23)}^\infty$   $n$ -гексана на НК при 298 К на ~12% выше, чем приводимое в литературе значение [13]. Нам представляется, что это связано с тем, что авторы работы [13] не учитывали вклад адсорбционных эффектов. При повышении температуры влияние адсорбции на величину  $V_g$  уменьшается, и при 323 К наши и литературные данные различаются всего на 5%, что находится в пределах погрешности метода обращенной газовой хроматографии [14].

Из полученных экспериментальных и расчетных данных следует, что значения  $\chi_{1(23)}^\infty$  при взаимодействии  $n$ -гексана с НК и СКД близки друг к другу и к параметру взаимодействия идеального растворителя, т. е. к 0,5. С повышением температуры эти параметры уменьшаются, т. е. термодинамическое сродство  $n$ -гексана к обоим каучукам улучшается.  $n$ -Октан — селективный растворитель для СКЭПТ — очень плохо взаимодействует с СКФ-32. С повышением температуры термодинамическое сродство  $n$ -октана к обоим каучукам повышается (значения  $\chi_{1(23)}^\infty$  уменьшаются). Из рис. 1 отчетливо видно, что для обеих систем  $\chi_{1(23)}^\infty$  с составом изменяется неаддитивно, причем для системы НК — СКД значения  $\chi_{1(23)}^\infty$  больше аддитивных значений, а для системы СКЭПТ — СКФ-32 — меньше.

Полученные нами значения параметров взаимодействия использовали для расчета параметра взаимодействия каучуков друг с другом  $\chi_{23}^+$  по

#### Параметры $\chi_{23}^+$ систем НК — СКД и СКЭПТ — СКФ-32

Соотношение НК : СКД, вес.ч.	$\chi_{23}^+$ при $T$ , К			Соотношение СКЭПТ : СКФ-32, вес.ч.	$\chi_{23}^+$ при $T$ , К		
	298	323	348		318	338	358
2 : 98	-0,77	-0,53	-0,41	10 : 90	3,7	2,9	2,7
10 : 90	-0,23	-0,16	-0,09	20 : 80	2,7	2,1	1,8
50 : 50	-0,25	-0,15	-0,10	50 : 50	2,5	2,1	1,6
90 : 10	-0,28	-0,10	-0,06	80 : 20	2,3	2,4	1,8
98 : 2	-0,55	-0,72	-0,24	90 : 10	4,0	3,6	2,4

Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра  $\chi_{1(23)}^{\infty}$  н-гексана для системы НК – СКД при 298 К (а) и н-октана для системы СКЭПТ – СКФ-32 при 318 К (б)

Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии смешения Гиббса (а, з), энталпии (б, д) и энтропии (в, е) смешения для системы НК – СКД (а–в) при 298 (1), 323 (2), 348 К (3) и системы СКЭПТ – СКФ-32 (з–е) при 318 (1'), 338 (2'), 358 К (3')

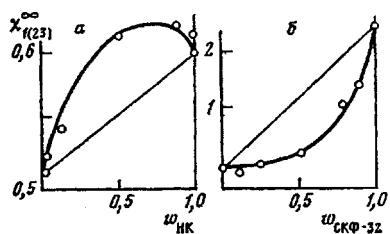


Рис. 1

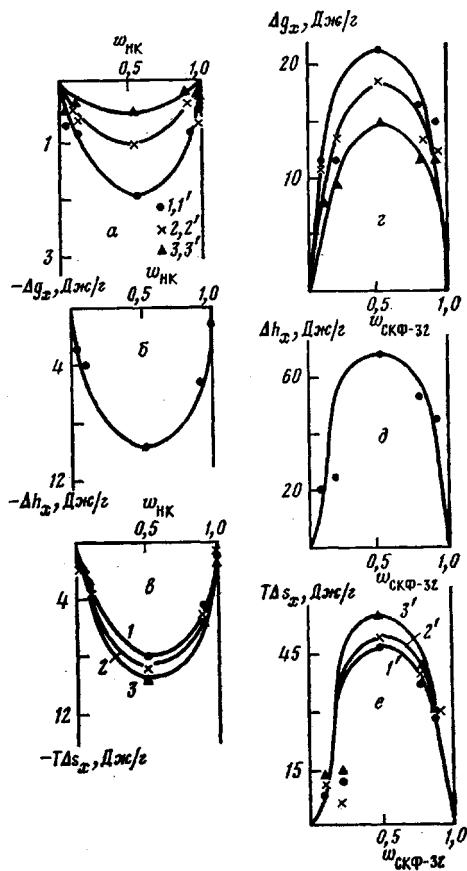


Рис. 2

уравнению [15]

$$\chi_{23}^+ \equiv \frac{\chi_{23} V_1}{V_2} = \frac{\chi_{12}^{\infty} \varphi_2 + \chi_{13}^{\infty} \varphi_3 - \chi_{1(23)}^{\infty}}{\varphi_2 \varphi_3} \quad (1)$$

Из таблицы видно, что для изученных систем параметры  $\chi_{23}^+$  имеют разные знаки: для системы НК – СКД при всех соотношениях компонентов  $\chi_{23}^+ < 0$ , для системы СКЭПТ – СКФ-32 при всех соотношениях компонентов  $\chi_{23}^+ > 0$ . При этом в широкой области концентраций для обеих систем эти значения остаются практически постоянными и отклоняются от постоянства (возрастают по абсолютной величине) только при малых содержаниях того или другого каучука. Это, очевидно, связано с тем, что при расчете  $\chi_{23}^+$  числитель дроби в уравнении (1) делят на произведение  $\varphi_2 \varphi_3$  и при малых значениях  $\varphi_2$  или  $\varphi_3$  частное резко увеличивается по величине.

Полученные данные свидетельствуют о том, что система НК – СКД является термодинамически совместимой, а система СКЭПТ – СКФ-32 – несовместимой, и это согласуется с рис. 1: для совместимой системы наблюдаются положительные отклонения от аддитивности (худшее взаимодействие компонентов в смеси с общим растворителем), а для несовместимой – отрицательные отклонения (лучшее взаимодействие компонентов в смеси с общим растворителем). Это отвечает общепринятым представлениям [16]: если два компонента хорошо взаимодействуют между собой, то они плохо взаимодействуют с третьим компонентом.

**Энергии смешения Гиббса, энталпии и энтропии смешения.** На основании полученных значений  $V_g$  сорбатов на индивидуальных и смешанных неподвижных фазах были определены избыточные мольные

энергии смешения  $G^E$  каучуков, рассчитанные по уравнению [17]

$$G^E = RT(\ln V_{\bar{M}} - x_2 \ln V_{M_2} - x_3 \ln V_{M_3}), \quad (2)$$

где  $V_{\bar{M}}$ ,  $V_{M_2}$  и  $V_{M_3}$  – мольные удерживаемые объемы сорбата смесью и индивидуальными компонентами, соответственно равные:  $V_{\bar{M}}=V_{s_{CM}}\bar{M}$ ,  $V_{M_2}=V_{s_2}M_2$ ,  $V_{M_3}=V_{s_3}M_3$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  и  $\bar{M}$  – значения ММ компонентов и смешанной фазы.

При использовании уравнения (2) подставляли в него кажущиеся мольные доли компонентов в неподвижной фазе, которые рассчитывали по уравнениям

$$x_2^* = \frac{m_2/M_{2\text{ зв}}}{m_2/M_{2\text{ зв}} + m_3/M_{3\text{ зв}}}, \quad x_3^* = \frac{m_3/M_{3\text{ зв}}}{m_2/M_{2\text{ зв}} + m_3/M_{3\text{ зв}}},$$

где  $m_2$  и  $M_{2\text{ зв}}$  – вес и ММ звена первого полимера;  $m_3$  и  $M_{3\text{ зв}}$  – вес и ММ звена второго полимера. Среднюю ММ смешанной фазы вычисляли по уравнению:  $\bar{M} = x_2^* M_{2\text{ зв}} + x_3^* M_{3\text{ зв}}$ .

Избыточная энергия Гиббса смешения представляет собой разность энергии смешения компонентов в реальных системах  $\Delta G^m$  и энергии смешения при образовании идеального раствора  $\Delta G^i$ . В предположении, что для компонентов большой ММ  $\Delta G^i \rightarrow 0$ , считали  $G^E \approx \Delta G^m$ .

Среднюю энергию Гиббса, отнесенную к 1 г смеси, рассчитывали по уравнению

$$\Delta g_x = \frac{\Delta G^m}{\bar{M}} \approx \frac{G^E}{\bar{M}}$$

Располагая температурной зависимостью величин  $\Delta g_x$ , рассчитывали значения  $\Delta h_x$  и  $T\Delta s_x$  по уравнениям

$$\Delta h_x = \frac{\partial(g_x/T)}{\partial(1/T)}, \quad T\Delta s_x = \Delta h_x - \Delta g_x$$

На рис 2 приведены концентрационные зависимости полученных параметров. Видно, что изученные системы ведут себя прямо противоположным образом. Для системы НК – СКД все термодинамические параметры лежат в отрицательной области;  $\Delta h_x < 0$ , ее величина достигает в максимуме 10 Дж/г;  $T\Delta s_x < 0$ , ее отрицательное значение увеличивается с повышением температуры; соотношение  $\Delta h_x$  и  $T\Delta s_x$  таково, что  $\Delta g_x < 0$ . Эта система образуется самопроизвольно, она термодинамически совместима, что согласуется с величинами  $\chi_{23}^{12}$ .

В противоположность этому для системы СКЭПТ – СКФ-32 при всех исследуемых температурах все термодинамические параметры лежат в положительной области;  $\Delta h_x > 0$  и  $T\Delta s_x > 0$ , причем абсолютные значения последних увеличиваются с повышением температуры и соотношение  $\Delta h_x$  и  $T\Delta s_x$  таково, что  $\Delta g_x > 0$  и  $\chi_{23}^{12} > 0$ , т. е. эта система самопроизвольно образоваться не может и является термодинамически несовместимой.

Эти данные свидетельствуют о том, что для смешения каучуков соблюдаются те же критерии совместности, которые были сформулированы для смесей других полимеров (нитроцеллюлоза – ПВА, нитроцеллюлоза – ПММА) [1], а именно:  $\Delta h_x < 0$ ,  $\Delta s_x < 0$ ,  $\Delta g_x < 0$ . Это означает, что полимеры образуют в смеси совместные структуры, более прочные и более упорядоченные, чем в индивидуальных компонентах. Ранее было высказано мнение [3, 18] о том, что отрицательные энталпии смешения характерны для смесей полимеров, имеющих сильновзаимодействующие группы, способные к образованию водородной связи или комплексов. Приведенные нами результаты показывают, что отрицательные значения энталпии возможны при наличии только дисперсионного взаимодействия (НК и СКД). По-видимому, для смесей неполярных полимеров основной вклад в величину  $\Delta h_x$  вносит изменение объема ( $\Delta h_x = \Delta U + p\Delta V$ ). Гибкие неполярные макромолекулы в смеси, очевидно, упаковываются очень плотно, и их смешение сопровождается сжатием ( $\Delta V < 0$ ) аналогично смешению низкомолекулярных углеводородов друг с другом, и это способствует отрицательному значению  $\Delta h_x$ .

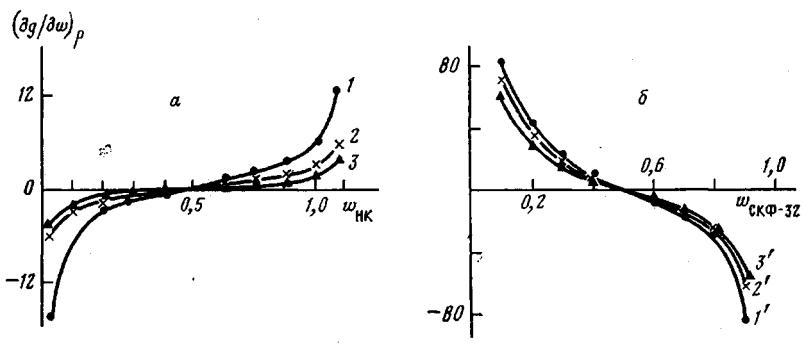


Рис. 3. Концентрационная зависимость  $(\delta g / \partial w)_p$  для системы НК – СКД (а) при 298 (1), 323 (2), 348 К (3) и системы СКЭПТ – СКФ-32 (б) при 318 (1'), 338 (2'), 358 К (3')

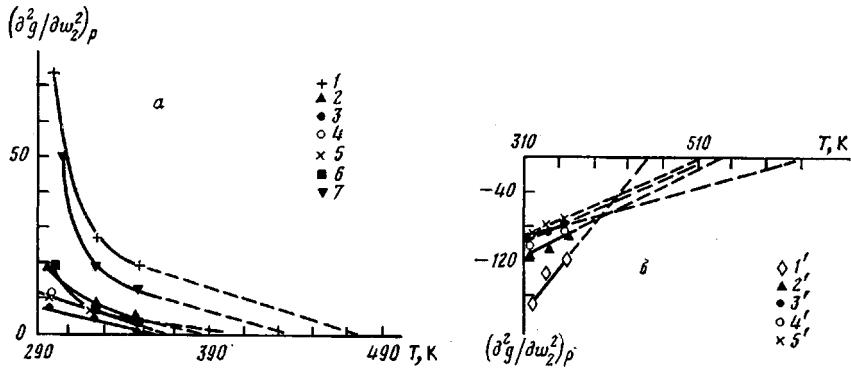


Рис. 4. Зависимость  $(\delta^2 g / \partial w_2^2)_p$  от температуры для системы НК – СКД (а) при  $w_{\text{НК}} = 0,1$  (1), 0,2 (2), 0,3 (3), 0,5 (4), 0,7 (5), 0,8 (6), 0,9 (7) и системы СКЭПТ – СКФ-32 (б) при  $w_{\text{СКФ-32}} = 0,3$  (1'), 0,4 (2'), 0,51 (3'), 0,6 (4'), 0,7 (5')

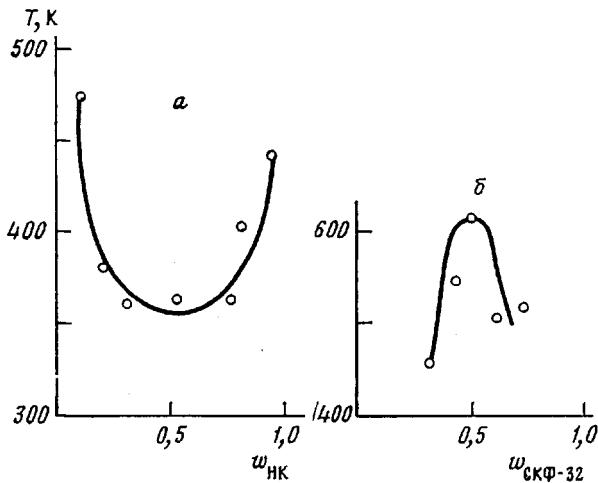


Рис. 5. Спинодали систем НК – СКД (а) и СКЭПТ – СКФ-32 (б)

**Критические температуры смешения каучуков.** Для системы НК – СКД параметр  $\Delta g_x$  по абсолютной величине с повышением температуры уменьшается, т. е. взаимная смешиваемость компонентов ухудшается; поэтому можно ожидать, что система обладает нижней критической температурой растворения, термодинамические критерии которой соблюдаются ( $\Delta h < 0$  и  $\Delta s < 0$ ).

Для системы СКЭПТ – СКФ-32 положительные значения  $\Delta g_x$  с повы-

шением температуры уменьшаются, и можно ожидать улучшение взаимной смешиваемости компонентов при нагревании, т. е. система должна обладать верхней критической температурой растворения, термодинамические критерии которой также соблюдаются ( $\Delta h > 0$  и  $\Delta s > 0$ ).

Мы попытались рассчитать фазовые диаграммы этих систем, используя уравнение спинодали

$$(\partial^2 g / \partial w^2)_p = 0$$

Для этого на основании рис. 2 мы рассчитали первые производные  $\Delta g_x$  по составу, концентрационная зависимость которых имеет вид кривых, представленных на рис. 3. Значения вторых производных как функция температуры приведены на рис. 4. Экстраполируя эти зависимости к  $(\partial^2 g / \partial w^2)_p = 0$ , определили температуры фазового разделения. Полученные зависимости показаны на рис. 5.

Действительно, согласно предсказанию, система НК — СКД имеет нижнюю критическую температуру растворения 360 К. Из этих данных следует, что каучуки лучше смешивать при более низких температурах, так как при нагревании система становится неустойчивой. Верхняя критическая температура растворения второй системы 620 К, что значительно выше температуры разложения каучуков. При соотношениях компонентов, отвечающих областям диаграммы вне бинодали, системы гомогенны при всех температурах, и смеси этих каучуков при данных соотношениях можно перерабатывать при любых температурах.

Полученный экспериментальный материал и расчеты показывают, что системы полимер — полимер обладают теми же закономерностями, что и растворы их низкомолекулярных аналогов. Известно, что низкомолекулярные алканы при комнатных температурах смешиваются друг с другом неограниченно с поглощением тепла, а при температурах выше 473 К они расслаиваются, и наблюдается нижняя критическая температура растворения второго типа. При этом эндотермическое смешение сменяется на экзотермическое. С увеличением ММ компонентов нижняя критическая температура растворения закономерно понижается, и из рис. 5 следует, что для двух высокомолекулярных углеводородов она лежит в области 360 К.

Поведение растворов, содержащих фторсоединения, резко отличается от поведения растворов, содержащих другие галоидопроизводные. Фторсоединения смешиваются друг с другом и с углеводородами значительно хуже соответствующих хлор- или бромсоединений. Растворы обладают резко выраженными положительными отклонениями от идеальности и при охлаждении всегда расслаиваются, т. е. они обладают верхней критической температурой растворения [19]. Расслаиваются растворы изооктана в *n*-перфторгептане, перфторметилциклогексана с метилциклогексаном и все подобные растворы. Верхняя критическая температура растворения таких систем находится в области температур 170 К. С увеличением ММ смешиваемых компонентов она всегда возрастает, и, как следует из рис. 5, для высокомолекулярного фторсоединения с предельным высокомолекулярным соединением она лежит вблизи 620 К.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tager A. A. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.
2. Koningsveld R., Kleintjens L. A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, v. 61, p. 221.
3. Olabisi O. Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 316.
4. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1979, № 1, с. 5.
5. Walsh D. J., McKeown J. G. Polymer, 1980, v. 21, № 11, p. 1335.
6. Galin M., Mathis A. Macromolecules, 1984, v. 14, № 3, p. 677.
7. Ward T. C., Sheehy D. P., McGrath J. E., Riffle J. S. Polymer Preprints, 1981, v. 22, № 1, p. 187.
8. Tager A. A., Кириллова Т. И., Иканина Т. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2543.
9. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 12, с. 2835.
10. Smidsrod O., Guillet J. E. Macromolecules, 1969, v. 2, № 3, p. 272.
11. Patterson D., Tewari Y. B., Schreiber H. P., Guillet J. E. Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 356.

12. Deshpande D. D., Patterson D., Schreiber H. P., Su C. S. *Macromolecules*, 1974, v. 7, № 4, p. 530.
13. Tewari Y. B., Schreiber H. P. *Macromolecules*, 1972, v. 5, № 3, p. 329.
14. Braun J. M., Guillet J. E. *Advances Polymer Sci.*, 1976, v. 21, p. 107.
15. Su C. S., Patterson D., Schreiber H. P. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1976, v. 20, № 4, p. 1025.
16. Финдей А. Правило фаз и его применение. 2-е изд/Пер. с англ. под ред. Раковского А. В. М.: ОНТИ, 1935. 318 с.
17. Waksmundzki A., Syprynowicz Z. J. *Chromatogr.*, 1965, v. 18, № 2, p. 232.
18. Patterson D., Robard A. *Macromolecules*, 1978, v. 11, № 4, p. 690.
19. Rowlinson J. S. *Liquids and Liquid Mixture*. L: Butterworths Scient. Publ., 1959, p. 360.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
12.XII.1982

Всесоюзный научно-исследовательский  
и конструкторско-технологический  
институт резиновой промышленности

## THERMODYNAMICS OF INTERACTION OF COMPONENTS IN RUBBER—RUBBER SYSTEM

*Kirillova T. I., Tager A. A., Frenkel' R. Sh.*

### Summary

Gibbs energies, enthalpies, entropies of mixing and Flory-Huggins parameters of thermodynamic interaction of natural rubber — synthetic diene rubber (I) and synthetic ethylene-propylene rubber — fluororubber (II) systems have been determined by reversed gas chromatography method. The system I is thermodynamically compatible, the system II is incompatible. The spinodals for both systems are calculated from the temperature dependence of  $\Delta g_x$  on the composition. The lower critical temperature of dissolution of the system I is near 360 K, while the upper critical temperature of the system II is near 620 K.