

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 5

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ КАУЧУКИ — ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Тагер А. А., Суворова А. И., Иканина Т. В.,
Литвинова Т. В., Ходош Т. С., Монстакова И. М.,
Максимова Г. В., Кузенок А. И.

Одним из важнейших факторов, определяющих выбор компонентов при разработке пластифицированного материала, является совместимость полимера с пластификатором [1]. Под термодинамической совместимостью понимают взаимную истинную растворимость полимера и пластификатора, т. е. образование ими истинного раствора [1, 2]. Непосредственно это можно выяснить, изучая фазовые диаграммы, дающие информацию о концентрации компонентов в растворе, о расслоении системы и о физическом состоянии однофазных и двухфазных систем.

Фазовые диаграммы для систем полимер — пластификатор до последнего времени в литературе отсутствовали. В последние годы эта область физической химии полимеров интенсивно развивается, и опубликованы диаграммы состояния многих пластифицированных систем [3—9], среди которых только две посвящены эластомерам.

Цель данной работы — получение фазовых диаграмм пластифицированных метилстирольного и нитрильного каучуков.

Исследовали каучуки СКМС-30АРК ($M=2,3 \cdot 10^5$) и СКН-26М ($M=3 \cdot 10^5$) и промышленные пластификаторы, перечень которых приведен в таблице.

Фазовые диаграммы получали с помощью метода точек помутнения (при объемной доле каучука $\varphi_2 < 0,15$) по температурной зависимости показателя преломления [6] (для систем с φ_2 от 0,15 до 0,6) и по равновесной степени набухания, измеренной при заданной температуре (при $\varphi_2 > 0,6$).

Температуры стеклования T_c определяли на приборе Александрова — Гаева при частоте $1,7 \cdot 10^{-2}$ Гц и на линейном дилатометре при скорости изменения температуры $3 \cdot 10^{-2}$ град/с¹.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы всех изученных систем и зависимость T_c пластифицированных систем от объемной доли компонентов. Видно, что пограничные кривые, отделяющие области гомогенных и гетерогенных двухфазных систем, имеют вид бинодалей с верхними критическими температурами (ВКТР). Бинодали, как это всегда наблюдается для растворов полимеров, асимметричны, однако критические концентрации не очень малы: они лежат в пределах φ_2 от 0,1 до 0,2. Вне кривых находится область гомогенных растворов, протяженность которой, так же как и положение ВКТР по шкале температур, зависит от химической природы каучука и пластификатора.

Так, малополярный метилстирольный каучук СКМС-30 (рис. 1, а) лучше всего совмещается с неполярным СБ. Эта система имеет самую низкую ВКТР и очень широкую область гомогенных растворов. Следующей по

¹ Перед испытанием образцы прогревали при 90° в течение 2 мес.

порядку идет система, пластифицированная ДБС-пластификатором, полярные группы которого экранированы большими по размерам алкильными радикалами. При переходе к более полярным пластификаторам, содержащим атомы хлора (ХП), простые эфирные связи (ДБКФ) и, наконец, ароматические кольца (ДБФ), ВКТР повышается, и область гомогенных растворов сужается.

Иная картина наблюдается для СКН-26, в молекуле которого содержатся остатки неполярного бутадиена и полярного нитрила акриловой кислоты с группами $-CN$, обладающими очень большим дипольным моментом, равным $4D$. Парафино-нафтеновая фракция нефти, будучи неполярной, как и следовало ожидать, не смешивается практически с каучуком СКН-26 во всей области температур и составов. Пластификаторы ДБФ

Характеристика пластификаторов

Пластификатор	Формула	M	Плотность (293 K), кг/м ³	T_c , K
Дибутилфталат (ДБФ)		278	1047	233
Дибутилсебацинат (ДБС)		314	936	261
Дибутилкарбитол- формаль (ДБКФ)		336	1437	239
Хлорпарафин (ХП) (содержание Cl = 24%)		333	967	—
Стабилпласт-62 (СБ)	Содержание парафино-нафтеновых углеводородов 82,3%	—	890	258

и ДБС, в молекулах которых содержатся как полярные сложноэфирные группировки, так и неполярные алкильные радикалы, хорошо совмещаются с СКН-26: пластифицированный этими пластификаторами СКН-26 имеет ВКТР, лежащие в области 303–313 K и широкие области гомогенного смешения.

Несколько неожиданно поведение ХП и ДБКФ, которые смешиваются с СКН-26 ограниченно вплоть до очень высоких температур; не удалось обнаружить ВКТР для систем, лежащих в области температур выше температуры разложения каучука.

Из рис. 1 следует, что все изученные системы, за исключением системы СКН-26 – СБ, в области составов с $\varphi_1 < 0,30$ ($\varphi_2 > 0,70$) однофазны. Это очень существенный вывод, так как эти составы отвечают области пластификации. Следовательно, технолог может быть уверен в том, что имеет дело с термодинамически устойчивыми в условиях переработки и эксплуатации растворами.

Эластичные в этих условиях системы в области температур 198–208 K стеклются. Эффективность действия пластификаторов, оцениваемая величиной ΔT_c , как видно из рис. 1, в большинстве случаев хорошо коррелирует с взаимной смешиваемостью пластификатора с полимерами: чем ниже ВКТР и больше область гомогенных растворов, т. е. больше термодинами-

ческая совместимость компонентов, тем ниже T_c . Такая закономерность типична для внутриструктурной пластификации. Исключение составляет ДБКФ, который ограничено совмещением с каучуком СКН-26 и при этом является его эффективным пластификатором, так же как и для каучука СКМС-30. Очевидно, высокая эффективность этого пластификатора обусловлена большой гибкостью его молекул.

Из рис. 2 следует, что T_c пластифицированного каучука СКМС несколько выше, чем T_c резин, приготовленных на его основе. Представляется, что это связано с различием в методах, использованных для определения T_c , и это несущественно. Важно то, что порядок в расположении кривых на рис. 2 одинаков, а именно: выше всех проходит кривая для системы пластифицированной ДБФ, а ниже — для системы СКМС-30 ДБС. Промежу-

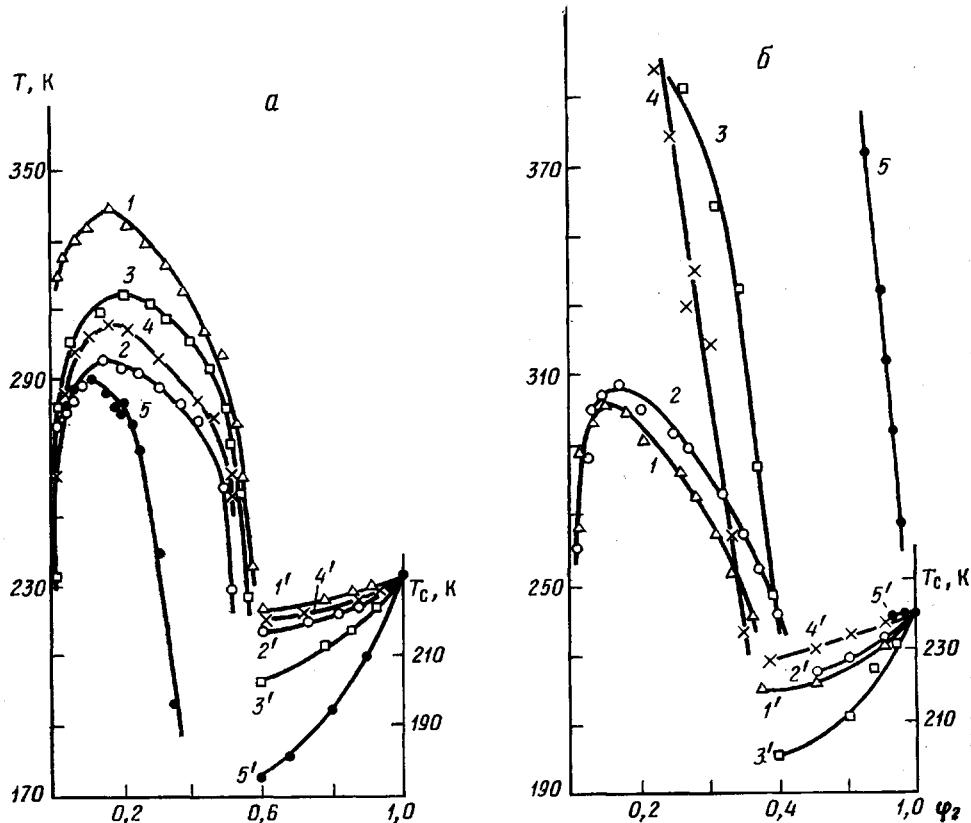


Рис. 1. Фазовые диаграммы СКМС-30АРК (а) и СКН-26М (б) и концентрационные зависимости T_c систем, пластифицированных ДБФ (1, 1'), ДБС (2, 2'), ДБКФ (3, 3'), ХП (4, 4'), СБ (5, 5')

точное положение занимает система с ХП. Эти данные свидетельствуют о применимости полученных в данной работе выводов к промышленным резиновым смесям.

На рис. 3 сопоставлены значения ВКТР всех изученных систем с ранее полученными данными [10] по максимальной степени набухания Q , измеренной при комнатной температуре, и значениями параметра Флори — Хаггинса χ_1 , рассчитанными из равновесного набухания. Между этими данными имеется корреляция. Так, для систем, имеющих низкие значения ВКТР, как и следовало ожидать, наблюдаются высокие значения Q . Чем больше χ_1 , т. е. пластификатор имеет меньшее термодинамическое сродство к полимеру, тем выше ВКТР. Эти сопоставления показывают, что Q и χ_1 , определенные при комнатной температуре, дают представление о

термодинамической совместимости пластификаторов и каучуков, но они не могут заменить фазовую диаграмму, дающую информацию о термодинамической совместимости компонентов во всей области концентраций и температур вплоть до очень низких.

Фазовая диаграмма не может предсказать все свойства пластифицированной системы, например, такое важное свойство, как эластическое восстановление, которое для этих систем было определено ранее [11]. Никакой корреляции между эластическим восстановлением, ВКТР и T_c изучен-

Рис. 2. Концентрационная зависимость температур стеклования СКМС-30АРК (1–3) и резин на его основе (1'–3'), пластифицированных ДБФ (1, 1'), ХП (2, 2') и ДБС (3, 3'). Зависимости 1–3 получены на приборе Александрова – Гаева, 1'–3' – на линейном дилатометре

Рис. 3. Зависимость Q (1, 1'), χ_1 (2) и T_c (3) от ВКТР для пластифицированных СКМС-30АРК (тёмные точки) и СКН-26М (светлые точки)

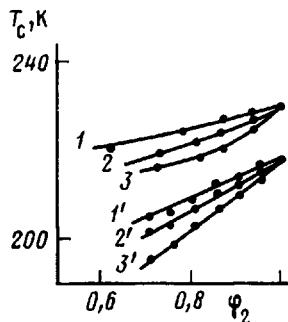


Рис. 2

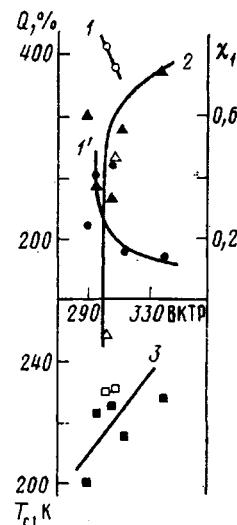


Рис. 3

ных систем нет и в общем случае быть не может. Так, например, каучуки могут иметь близкие T_c и совершенно разные эластические свойства при температурах, равно удаленных от T_c (НК и бутилкаучук). Это связано с различным температурным коэффициентом модуля высокой эластичности. Точно так же пластифицированные разными пластификаторами системы при одинаковых значениях T_c могут обладать разными величинами эластического восстановления.

Из работы следует, что для растворов на основе СКМС-30 наиболее эффективным пластификатором является СБ, совмещающийся с каучуком в широкой области составов и температур². ДБКФ – эффективный пластификатор как полярного, так и неполярного каучуков и образует с СКМС-30 и СКН-26 однофазные системы, будучи добавлен к ним в количестве до 30–40 об. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
3. Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В., Зырянова Л. К., Соркина И. И., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 910.
4. Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В., Тагер А. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 497.
5. Тагер А. А., Адамова Л. В., Вшивков С. А., Иканина Т. В., Извозчикова В. А., Суворова А. И., Разинская И. Н., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 731.

² Для резин на основе СКМС-30АРК СБ не является эффективным пластификатором, так как из-за технологических трудностей введения его в резиновые смеси, он используется в дозировках не более $\phi_1=0,1$ –0,2, что не приводит к заметным изменениям T_c резин.

6. Тагер А. А., Вшивков С. А., Поляк О. Э. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 661.
7. Чалых А. Б., Абдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М. Докл. АН ССР, 1978, т. 238, № 4, с. 893.
8. Чалых А. Е., Абдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 464.
9. Абдеев Н. Н., Чалых А. Е., Мойса Ю. Н., Барштейн Р. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 945.
10. Литвинова Т. В., Ходош Т. С., Шевченко А. Р., Донцов А. А. Каучук и резина, 1981, № 8, с. 32.
11. Литвинова Т. В., Галил-Оглы Ф. А., Шевченко А. Р., Курьянова И. С. Каучук и резина, 1979, № 1, с. 21.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
2.XII.1982

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

УДК 541.64:542.954

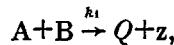
ОБ УЧЕТЕ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССАХ НЕОБРАТИМЫЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Валгин С. В., Соколов Л. Б., Федотов Ю. А.

В работе [1] предложено использовать в качестве основы для количественного рассмотрения влияния побочных реакций в процессах необратимой поликонденсации теорию параллельных (конкурирующих) реакций.

Влияние побочных реакций с примесями — монофункциональными добавками сводится к уменьшению степени поликонденсации образующегося полимера (в работе [2] было показано, что присутствие монофункциональной добавки не изменяет вид ММР).

В настоящей работе рассмотрен обрыв по механизму первого и второго порядков реакции гетерополиконденсации между мономерами A-S₁-A и B-S₂-B, протекающей в кинетической области [3] и подчиняющейся принципу равной реакционной способности. Основная реакция поликонденсации происходит между функциональными группами



где Q — образовавшаяся внутримолекулярная связь; z — выделяющийся низкомолекулярный продукт (его наличие в общем случае необязательно).

Обрыв по механизму реакции первого порядка. Такой механизм встречается, например, если один тип функциональных групп реагирует с растворителем



Запишем систему дифференциальных уравнений в безразмерном виде, соответствующую данной схеме реакций

$$\frac{dX^A}{d\tau} = -rX^AX^B \quad X^A|_{\tau=0} = q \quad (1)$$