

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО И ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКОВ
И ВЛИЯНИЕ НА НЕЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

Тагер А. А., Адамова Л. В., Блинов В. С., Климова Н. Е.,
Рачейскова Е. Н., Чудиновских Т. Е., Литвинова Т. В.,
Мазырина Л. А.

На основании данных по статической и динамической сорбции рассчитаны энергии Гиббса смешения Δg_x и параметры взаимодействия χ'_{23} компонентов в смесях бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков и композициях указанных каучуков с пластификаторами. Определены энталпийная Δh_x и энтропийная $T\Delta s_x$ составляющие энергии Гиббса. Совместимость каучуков друг с другом обусловлена тем, что $\Delta h_x < 0$ и $T\Delta s_x < 0$. Совместимость каучуков в пластифицированных системах зависит от сродства пластификатора к полимеру: при использовании хороших пластификаторов ухудшается, в присутствии плохих остается практически неизменной.

При изготовлении композиционных полимерных материалов на основе различных по химическому строению полимеров, в частности двух каучуков, возникает вопрос об их термодинамической совместимости и влиянии на нее различных ингредиентов резиновых смесей. Цель данной работы — изучение термодинамической совместимости хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков и влияние на нее пластификаторов, введенных в смеси.

Термодинамическую совместимость каучуков друг с другом и с пластификаторами оценивали двумя параметрами термодинамического сродства — энергией Гиббса смешения Δg_x и параметром взаимодействия Флори — Хаггинса χ'_{23} , которые определяли методами статической сорбции и обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Кроме того, были определены энталпийная и энтропийная составляющие энергии Гиббса смешения.

Использовали промышленные полихлоропреновый (ПХП) марки СР-50 ($M=1,5 \cdot 10^6$), бутадиен-нитрильный СКН 18М ($M=3,5 \cdot 10^5$) каучуки и три промышленных пластификатора: дигидрилсебацинат (ДБС); жидкую смесь, содержащую 70% эфиров синтетических жирных кислот ($C_5 - C_8$) и диэтиленгликоля и 30% нефтяного масла (МП-604); стабилой-18, состоящий из 75% парафинонафтеноевых и 25% ароматических углеводородов [1].

Статическую сорбцию паров общего растворителя изучали на сорбционных установках с кварцевыми пружинными весами чувствительностью 0,3–0,5 мм/мг при 298 К и давлении 10^{-3} Па [2]. Измеряли равновесное количество сорбированных паров x заданной навеской m индивидуальных каучуков или их смесей и равновесное давление пара сорбата. Погрешность определения величины x/m не превышала 3%.

Образцы смесей каучуков 1 : 1 для статической сорбции готовили двумя способами: отливом из 10%-ных растворов их в смеси ТГФ: хлороформ состава 1 : 2 с последующим испарением растворителей и смешением на вальцах при 333 К; пластифицированные смеси получали вальцеванием. Время вальцевания в зависимости от системы изменялось от 10 до 80 мин.

Исследования методом динамической сорбции выполняли при 333 К на газовом хроматографе «Хром-42» с детектором по теплопроводности; газом-носителем служил гелий. Неподвижные фазы — индивидуальные каучуки, пластификаторы и их смеси (смешанные неподвижные фазы) наносили на инертный носитель «Chromaton N-AW-DMCS» (диаметр частиц 0,200–0,250 мм) из растворов методом испарения [3]. Растворителем СКН и его смесей с пластификаторами служил хлороформ, ПХП и его смесей — ТГФ. Процентное содержание неподвижной фазы в насадке определяли методом прокаливания при 1100 К с учетом потерь чистого носителя. Вес полимера в

смешанной неподвижной фазе каучук – пластификатор рассчитывали из данных по содержанию неподвижной фазы в насадке, полагая при этом, что пластификатор полностью входит в состав неподвижной фазы, а часть полимера теряется вследствие агрегации частиц носителя. Для всех смешанных фаз рассчитанные соотношения компонентов отличались на 1–3% от исходных, задаваемых в процессе приготовления насадки. При получении насадки, содержащей смесь каучуков, полагали, что их соотношение не изменяется, оставаясь равным соотношению в растворе [4].

Пары сорбатов в смеси с воздухом вводили в колонку микроциркулем объемом 10 мкл. Экспериментально определяли времена удерживания сорбатов и воздуха, на основании которых рассчитывали значения абсолютных удельных удерживаемых объемов сорбатов V_g^0 [5]. Во всех опытах отсутствовали зависимости времени удерживания сорбата от объема пробы и удерживаемого объема от скорости газа-носителя, т. е. соблюдались условия идеальной равновесной газовой хроматографии [6].

Относительная погрешность определения V_g^0 не превышала 3%.

Интегральные теплоты растворения индивидуальных каучуков и их смеси в ТГФ измеряли с помощью дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК 1-1 с относительной погрешностью не более 2%.

Ранее было показано, что параметры термодинамического сродства компонентов смешанных неподвижных фаз в методе ОГХ и смесей полимеров в методе статической сорбции могут зависеть от природы сорбата [7, 8], причем более корректные результаты получаются при использовании в качестве сорбатов жидкостей, являющихся идеальными растворителями обоих компонентов [9]. Поэтому первая задача работы состояла в выборе сорбата, для чего были определены удерживаемые объемы четырех жидкостей обоими каучуками и всеми пластификаторами. На основании этих данных для системы пластификатор – сорбат рассчитывали коэффициент активности γ_1^∞ , а для системы каучук – сорбат определяли параметр взаимодействия χ_{1i} . Расчеты проводили по уравнениям

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

$$\chi_{1(i=2,3)} = \ln \left(\frac{273,2Rv_i}{p_1^0 V_1 V_g^0} \right) - \left(1 - \frac{V_1}{\bar{M}_i v_i} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1),$$

где M_2 – ММ пластификатора; \bar{M}_i , v_i – ММ и удельный объем каучука; p_1^0 , V_1 и B_{11} – давление насыщенного пара, мольный объем и второй виртуальный коэффициент сорбата соответственно.

Значения γ_1^∞ и χ_{1i} приведены в табл. 1, из которой следует, что n -октан является плохим растворителем обоих каучуков, бензол и в особенности хлороформ – хорошими растворителями этих полимеров; МЭК близок к идеальному растворителю СКН и ПХП. Для систем ДБС – сорбат и МП-604 – сорбат наименьшие отклонения от идеальности наблюдаются при использовании в качестве сорбата n -октана и МЭК, а для системы стабилойл – сорбат – при использовании n -октана, бензола и хлороформа.

На основании этих результатов все дальнейшие исследования методом ОГХ проводили для смесей каучуков и пластифицированных ДБС и МП-604 композиций с использованием в качестве сорбата МЭК; для композиций со стабилойлом использовали бензол.

При изучении статической сорбции сорбатом служили пары ТГФ, сродство которого к каучукам оценивали параметры χ_{1i} , рассчитанным на ос-

Таблица I
Сродство сорбатов к каучукам и пластификаторам

Сорбат	χ_{1i}		γ_1^∞		
	СКН	ПХП	ДБС	МП-604	стабилойл
n -Октан	0,95	1,01	1,45	1,21	1,11
МЭК	0,42	0,62	0,88	0,69	0,40
Бензол	0,05	0,17	0,53	0,44	0,86
Хлороформ	-0,40	0,05	0,26	0,23	0,78

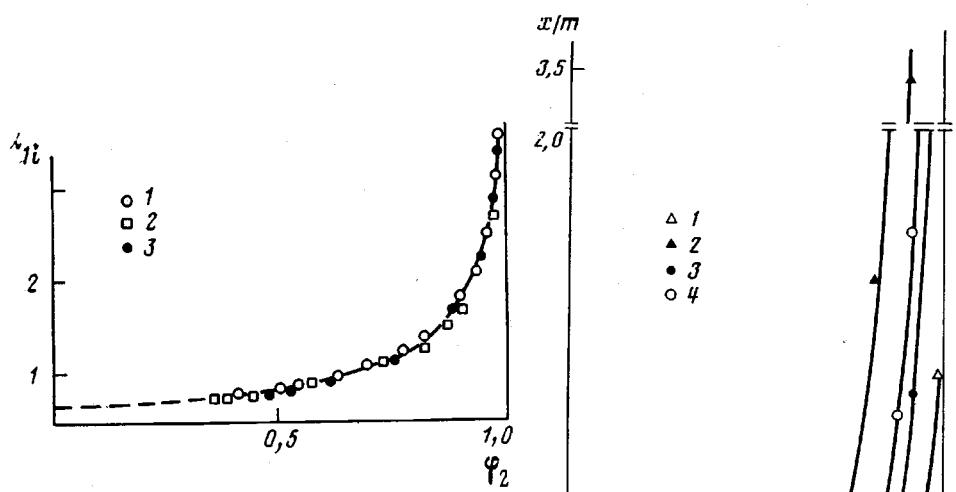


Рис. 1

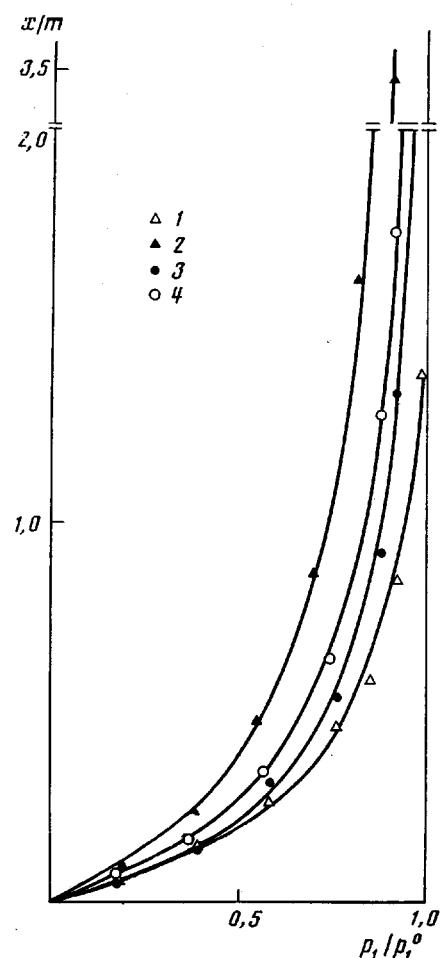


Рис. 3

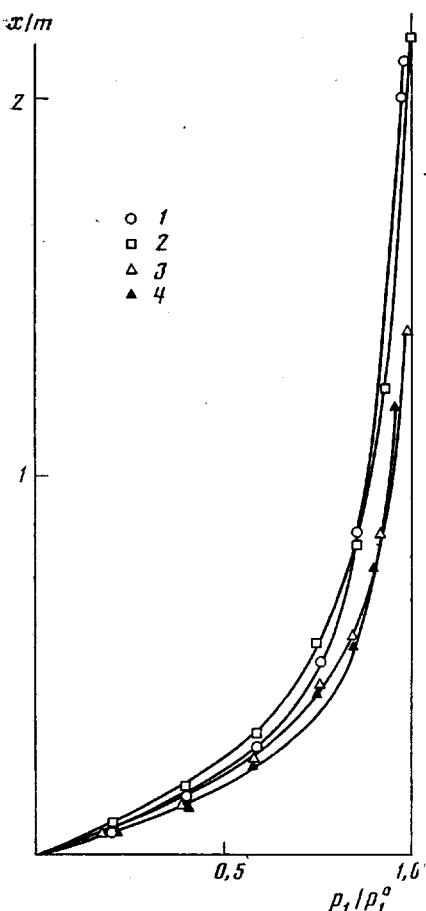


Рис. 2

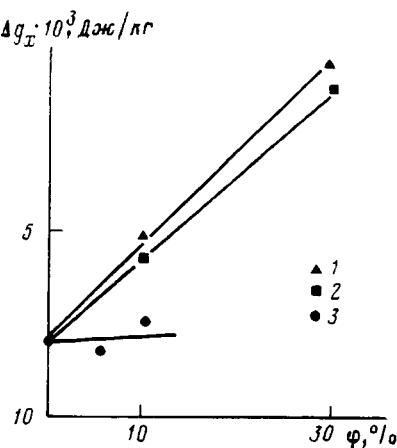


Рис. 4

Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра χ_{1i} ($i=2, 3, 2-3$) для растворов ПХП (1), СКН (2) и смеси ПХП : СКН = 1 : 1 в ТГФ (3)

Рис. 2. Изотермы сорбции паров ТГФ для образцов ПХП (1), СКН (2) и смесей ПХП : СКН-18 = 1 : 1, полученных вальцеванием (3) или из раствора (4)

Рис. 3. Изотермы сорбции паров ТГФ для ДБС (1), смесей, не содержащей ДБС (2) и содержащей 10 (3) или 30% ДБС (4)

Рис. 4. Зависимости средней энергии Гиббса смешения ПХП с СКН от содержания φ в смеси пластификатора ДБС (1), МП-604 (2) и стабилойла-18 (3)

новании изотерм сорбции ТГФ по уравнению

$$\chi_{1i}(i=2,3) = \frac{\ln p_i/p_1^0}{\varphi_i^2} - \frac{\ln(1-\varphi_i) + \varphi_i}{\varphi_i^2}$$

Как видно из рис. 1, параметр χ_{1i} — возрастающая функция концентрации. Путем экстраполяции кривых зависимости $\chi_{1i}=f(\varphi_2)$ к разбавленным растворам получили значение $\chi_{1i}=0,5$, т. е. ТГФ в этих условиях — идеальный растворитель обоих каучуков.

Термодинамика взаимодействия каучуков друг с другом. На рис. 2 представлены изотермы сорбции паров ТГФ на образцах индивидуальных каучуков и их смесей. Изотермы имеют вид вогнутых к оси ординат кривых, типичных для полимеров, находящихся в условиях опыта в высокозластическом состоянии [10]. Изотермы для смесей расположены ниже изотерм индивидуальных полимеров, т. е. смеси обладают меньшей сорбционной способностью по отношению к ТГФ. На основании этих изотерм по методу, предложенному в работе [11], были рассчитаны энергии Гиббса смешения каучуков ΔG_I и ΔG_{II} и их смесей ΔG_{III} с ТГФ, значения которых подставляли в уравнение для расчета средней энергии Гиббса смешения каучуков друг с другом

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

Из этих же изотерм рассчитывали параметры взаимодействия индивидуальных каучуков χ_{12} и χ_{13} и их смесей $\chi_{1(2-3)}$ с ТГФ и по уравнению Скотта $\chi_{1(2-3)} = \chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3 - \chi_{23}'\varphi_2\varphi_3$, отвечающему условию бесконечного разбавления относительно сорбата ($\varphi_i \rightarrow 0$), вычисляли параметр взаимодействия каучуков друг с другом χ_{23}' . При этом значения χ_{23}' не зависели от того, какие величины χ_{12} , χ_{13} , $\chi_{1(2-3)}$ подставляли в уравнение: полученные экстраполяцией к чистому растворителю ($\varphi_i=1$) или к чистому полимеру ($\varphi_i=0$).

Параметр χ_{23}' из данных ОГХ рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \chi_{1(2-3)} &= (\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3 - \chi_{23}'\varphi_2\varphi_3) = \ln \left[\frac{273,2R(\omega_2 v_2 + \omega_3 v_3)}{P_1^0 V_1 V_g^0 \text{ см}} \right] - \\ &- \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)\varphi_2 - \left(1 - \frac{V_1}{V_3}\right)\varphi_3 - \frac{p_1^0}{RT}(B_{11} - V_1), \end{aligned} \quad (2)$$

где V_g^0 — объем удерживания сорбата смесью каучуков; χ_{12} и χ_{13} — параметры взаимодействия сорбата с СКН и ПХП; ω_i , φ_i ($i=2, 3$) — весовые и объемные доли каучуков в смеси; v_i , V_i ($i=2, 3$) — удельный и мольный объемы каучуков.

Энтальпию смешения каучуков Δh_x рассчитывали по закону Гесса из экспериментальных данных по интегральным теплотам растворения индивидуальных компонентов и их смеси в ТГФ. По разности величин Δh_x и Δg_x определяли энтропийную составляющую энергии Гиббса $T\Delta s_x$.

Из табл. 2 следует, что все параметры смешения отрицательны, причем значения Δg_x практически не зависят от способа приготовления смеси. Большие абсолютные значения Δg_x и параметра χ_{23}' свидетельствуют о

Таблица 2

Термодинамические параметры взаимодействия каучуков
СКН : ПХП = 1 : 1

Система	$\Delta g_x \cdot 10^{-3}$	$\Delta h_x \cdot 10^{-3}$	$T\Delta s_x \cdot 10^{-3}$	χ_{23}'
	Дж/кг	Дж/кг	Дж/К	
Вальцованные	-8,0	-14,5	-6,5	-0,5
Из раствора	-9,5	-	-	-0,5/-0,1 *

* В числителе — величина, полученная методом статической сорбции при 298 К, в знаменателе — методом ОГХ при 333 К.

высоком сродстве между изученными каучуками. С повышением температуры величины χ_{23} убывают, следовательно, в данной системе можно ожидать появления нижней критической температуры растворения, критериями которой являются отрицательные значения энталпий и энтропии смешения.

Эти результаты подтверждают ранее полученную закономерность [12], а именно для термодинамически совместимых полимерных систем одновременно выполняются три условия: $\Delta h_x < 0$, $\Delta s_x < 0$ и $\Delta g_x < 0$, что свидетельствует об образовании в смеси прочных упорядоченных структур. В изученных смесях полимеров такая структура, по-видимому, является следствием образования электронодонорно-акцепторных связей между неподеленной парой электронов атомов азота СКН и свободными 3d орбиталами атомов хлора ПХП [13].

Влияние пластификаторов на термодинамическую совместимость каучуков. Первый этап этой части работы состоял в оценке термодинамического сродства пластификаторов к обоим каучукам аналогично тому, как это было сделано для систем каучук – каучук. С этой целью методом статической сорбции определяли энергию Гиббса смешения Δg_x каждого из каучуков с изученными пластификаторами, подставляя в уравнение (1) значения энергий смешения с растворителем $1 \cdot 10^{-3}$ кг каучука ΔG_1 , пластификатора ΔG_{II} и пластифицированного полимера ΔG_{III} .

Из данных динамической сорбции по формуле (2) рассчитывали параметры взаимодействия каучука с пластификаторами χ_{23}' , используя в качестве неподвижных фаз каучук, пластификатор и их смесь.

Полученные результаты приведены в табл. 3. Видно, что смешение обоих каучуков с ДБС и МП-604 сопровождается отрицательными значениями Δg_x и χ_{23}' . При смешении каучуков со стабилойлом наблюдаются значительно меньшие отрицательные величины Δg_x и положительные значения χ_{23}' . Эти данные свидетельствуют о большом термодинамическом сродстве обоих каучуков к ДБС и МП-604; стабилойл обладает значительно меньшим сродством к СКН и ПХП. Вследствие этого оба каучука неограниченно смешиваются с первыми двумя пластификаторами, а в последнем они только ограниченно набухают.

Вторым этапом явилось изучение термодинамической совместимости пластифицированных каучуков, которую определяли на основании изотерм сорбции, приведенных на рис. 3 для смесей, содержащих ДБС. Изотермы сорбции пластифицированных смесей расположены между изотермами пластификатора и непластифицированной композиции. При этом с увеличением количества пластификатора в смеси сорбционная способность образцов возрастает.

Рассчитанные на основании этих данных значения Δg_x представлены на рис. 4 в зависимости от содержания пластификатора. Видно, что все

Таблица 3

Параметры термодинамического сродства в системе каучук – пластификатор

Система	соотношение компонентов (вес. доли)	χ_{23}'	$\Delta g_x \cdot 10^{-3}$, Дж/кг
СКН – ДБС	0,87 : 0,13	-0,3	–
	0,77 : 0,23	-0,1	-7,0
	0,67 : 0,33	-0,1	–
ПХП – ДБС	0,89 : 0,11	-0,2	–
	0,79 : 0,21	-0,1	-7,3
	0,66 : 0,34	-0,2	–
СКН – МП-604	0,89 : 0,11	-0,4	–
	0,78 : 0,22	-0,2	-4,0
	0,66 : 0,34	-0,1	–
ПХП – МП-604	0,89 : 0,11	-0,3	–
	0,77 : 0,23	-0,1	-4,8
	0,67 : 0,33	-0,1	–
СКН – стабилойл	0,88 : 0,12	+0,1	-0,6
ПХП – стабилойл	0,89 : 0,11	+0,1	-0,2

значения Δg_s отрицательны; добавление в смесь стабилойла, имеющего малое сродство к каучукам, практически не изменяет термодинамической совместимости компонентов, а при добавлении пластификаторов, которые имеют большое термодинамическое сродство к каучукам (ДБС, МП-604), совместимость компонентов уменьшается с увеличением количества пластификатора в смеси. Для системы ПММА – ПВХ наблюдалась обратная картина [14]: с введением в систему термодинамически хорошего для обоих компонентов пластификатора совместимость полимеров возраста. Нам представляется, что это различие связано с тем, что система ПВХ – ПММА ограниченно совместима, а в таких случаях добавление третьего компонента, хорошо взаимодействующего с первыми двумя, вызывает повышение взаимной растворимости [15–17]. СКН и ПХИ хорошо совмещаются друг с другом вследствие взаимодействия функциональных групп. По-видимому, в этом случае пластификаторы, имеющие большое сродство к каучукам, сольватируют их макромолекулы, экранируя функциональные группы и выключая их из взаимодействия.

Влияние пластификатора на совместимость изученных каучуков аналогично влиянию растворителя на поведение полиэлектролитных комплексов. Для комплексов поликариловой или полиметакриловой кислоты с ПВС, ПЭО или поливинилпиридином, стабилизованных водородными связями, введение растворителей, являющихся акцепторами протонов либо способных к образованию электронодонорноакцепторных комплексов с полимерами (таких, как диоксан, ацетон, метанол, этанол, диметилсульфоксид), приводит, как правило, к разрушению поликомплексов [18].

ЛИТЕРАТУРА

- Литвинова Т. В. Пластификаторы для резинового производства. М., 1981. С. 89.
 - Тагер А. А., Каргин В. А. // Коллоид. журн. 1948. Т. 10. № 6. С. 455.
 - Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии/Пер. с англ. Березкина В. Г. М., 1977. С. 256.
 - Olabisi O. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 3. P. 316.
 - Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978. С. 248.
 - Newman R. D., Prausnitz J. M. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 10. P. 1492.
 - Блинов В. С., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2122.
 - Блинов В. С., Тагер А. А., Ярунина В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 477.
 - Блинов В. С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1985, с. 21.
 - Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М., 1978. С. 544.
 - Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
 - Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1659.
 - Молекулярные взаимодействия/Пер. с англ. под ред. Бродского А. М. М., 1984.
 - Разинская И. Н., Адамова Л. В., Йзвозчикова В. А., Багуева Л. И., Тагер А. А., Штаркман Б. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 2003.
 - Файнлей А. Правило фаз и его применение/Пер. с англ. под ред. Раковского А. В. 2-е изд. М., 1935. С. 318.
 - Zeman L., Patterson D. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 543.
 - Hsu C. C., Prausnitz J. M. // Macromolecules, 1974. V. 7. № 3. P. 320.
 - Бектуров Е. А., Бимендиня Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977.
- Поступила в редакцию
20.V.1986
- Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF BUTADIENE-NITRILE AND CHLOROPRENE RUBBERS AND PLASTICIZERS EFFECT ON IT

Tager A. A., Adamova L. V., Blinov V. S., Klimova N. Ye.,
Racheiskova Ye. N., Chudinovskikh T. Ye., Litvinova T. V.,
Mazyrina L. A.

Summary

The Gibbs mixing energies and χ_{23}' parameters of components interaction in blends of butadiene-nitrile and chloroprene rubbers and their compositions with plasticizers have been calculated from the data of static and dynamic sorption. The enthalpy and entropy components of the Gibbs energy have been determined. Their negative values are shown to result in rubbers compatibility. The rubbers compatibility in plasticized systems depends on the plasticizer affinity to the polymer being worse for good plasticizers and retaining practically constant for bad ones.