

УДК 541.64:539.3:536.7

А. А. Тагер, Л. В. Адамова, В. А. Шершинев, В. Д. Юловская,
С. С. Лифшиц, Н. Е. Шигайкина

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО И ХЛОРБУТИЛОВОГО КАУЧУКОВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Показана взаимосвязь термодинамической совместимости цис-полиизопренового каучука с хлорированным бутилкаучуком и физико-механических свойств вулканизатов их смесей. Максимальная прочность вулканизатов достигается в микротетрагенных системах при условиях, близких к критическим условиям образования смесей. При этом большую роль играет вулканизующая группа, которая должна обеспечивать совулканацию каучуков на границе раздела фаз.

При изготовлении материалов на основе двух или большего числа полимеров важно создать нерасслаивающуюся устойчивую систему, что достигается тремя путями: 1) подбором термодинамически совместимых полимеров, приводящим к образованию однофазной системы; 2) смешением термодинамически несовместимых полимеров с образованием двухфазной системы, стабилизированной межфазными слоями; 3) образованием химических сеток или блок-сополимеров, затрудняющих или делающих невозможным макрорасслаивание двухфазной системы даже при отсутствии термодинамической совместимости компонентов смеси.

Третий путь типичен для смесей каучуков, которые как таковые не эксплуатируются, а являются промежуточными системами, необходимыми для стадии переработки, заканчивающейся образованием вулканизата, т. е. химической сетки. Хорошо известно, что многие резиновые вулканизированные смеси термодинамически несовместимых каучуков, будучи двухфазными, не расслаиваются и обладают хорошими механическими свойствами [1]. Однако в некоторых случаях несовместимость каучуков делает невозможным получение из них практически ценных вулканизатов. В этой связи представляет интерес выяснение вопроса о взаимосвязи физико-механических свойств вулканизатов смеси каучуков и их термодинамической совместимости, оцененной параметрами термодинамического сродства — энергией Гиббса процесса смешения и параметром χ_{23} , предложенным Скоттом.

Цель настоящей работы состоит в определении этих параметров методами статической сорбции и обращенной газовой хроматографии (ОГХ) для смеси полиизопренового и хлорбутилового каучуков и сопоставлении полученных результатов с механическими свойствами вулканизатов их смесей.

Исследовали промышленные каучуки: синтетический стереорегулярный цис-полиизопреновый каучук (ПИК, ГОСТ 14925-79) и хлорированный бутилкаучук (ХБК, ТУ 38-40354-74), а также их смеси.

Исследования по ОГХ проводили на газовом хроматографе ХРОМ-42. Газом-носителем служил гелий, инертным носителем — хроматон N-AW-DMCS с диаметром частиц 0,20–0,25 мм. Каучуки и их смеси наносили в виде растворов в хлороформе на твердый носитель по способу, рекомендованному в работе [2], который обеспечивает минимальные потери полимера на стенках сосуда. Растворитель испаряли в потоке горячего воздуха, и неподвижную фазу (НФ) выдерживали в сушильном шкафу при 343 К. Содержание НФ в насадке определяли прокаливанием носителя с НФ в течение 2 ч при 1100 К. Содержание массы насадки в колонке лежало в пределах 3,38–4,18 г, содержание полимера в насадке составляло 9,11–9,84%.

Приведенное время удерживания t_R' определяли по разности времени удерживания сорбата t_R и воздуха t_0 . В каждом опыте выписывали 5–7 чиков, соответствующих разным количествам сорбата, и находили среднее значение t_R' .

Удельный удерживаемый объем сорбатов V_g^T расчитывали по уравнению

$$V_g^T = \frac{t_R' T v_\alpha}{T_p g} \frac{p - p_{H_2O}}{p_0} \frac{3}{2} \left[\frac{(p_1/p_0)^2 - 1}{(p_1/p_0)^3 - 1} \right], \quad (1)$$

где v_α – скорость потока газа-носителя, измеренная с помощью мыльно-пленочного расходомера; g – масса НФ в колонке; p_1 – давление на входе в колонку; p_0 – давление на выходе из колонки, принимаемое равным атмосферному; p_{H_2O} – давление паров воды при температуре расходомера T_p . V_g^0 – абсолютные удерживаемые объемы

$$V_g^0 = (V_g^T \cdot 273,2) / T$$

Опыты проводили при 333, 353 и 373 К, т. е. при температурах, значительно более высоких, чем температуры стеклования исходных каучуков. Специальными опытами было показано что в этих условиях величины V_g^0 не зависят от скорости газа-носителя, т. е. устанавливается равновесие. В большинстве опытов t_R не зависело и от величины пробы, что свидетельствует о соблюдении закона Генри. В случае обнаружения такой зависимости производили экстраполяцию к нулевой пробе. Суммарная относительная погрешность определения V_g^0 не превышала $\pm 5\%$.

Использовали весовой вариант статической последовательной изотермической сорбции паров хлороформа (ХФ). Весами служили кварцевые спиралы с чувствительностью 0,4–0,6 мм/г, не обладающие гистерезисом. Опыты проводили при 298 К и остаточном давлении 10^{-3} Па. Давление паров ХФ измеряли U-образными ртутными манометрами с помощью катетометра В-630 с точностью 0,05 мм. Погрешность определения давления пара не превышала 0,1%, измерения количества сорбированного вещества $\pm 3\%$. Образцы для исследования этим методом готовили вальцеванием на микровальцах в течение 7 мин при 333 К индивидуальных каучуков и их смесей.

Для изучения физико-механических свойств вулканизатов в индивидуальные каучуки и их смеси на вальцах вводили вулканизирующую группу в количестве 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука и затем вулканизовали в прессе при 413 К. Были использованы две полуэфективные вулканизирующие системы: система 1 – дитиодиморфолин (ДТДМ) + N-циклогексилбензтиазолилсульфид (ГМТД) + дibenзтиазолилсульфид (ДБТ) + сера; система 2 – тетраметилтиурамдисульфид (ГМТД) + дibenзтиазолилсульфид (ДБТ) + сера. Оптимальное время вулканизации, определенное в предварительных опытах, составило 20 мин для первой системы и 10 мин для второй.

Разрушающее напряжение при скорости растяжения 3,3 мм/с.

Степень сшивания оценивали как величину, обратную равновесному набуханию в течение 48 ч в толуоле.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров ХФ на образцах индивидуальных каучуков и их смесей в виде зависимости количества непоглощенных паров $x(g)$ 1 г полимерной компоненты (x/m) от относительного давления пара p/p_s . Они имеют вид вогнутых кривых, типичных для изотерм сорбции на эластомерных сорбентах [3]. Наибольшая сорбционная способность наблюдается у каучука ПИК, наименьшая – у ХБК. Между их изотермами проходят изотермы смесей.

На основании этих данных рассчитывали разности удельных химических потенциалов растворителя $\Delta\mu_1^{уд}$, полимерной компоненты $\Delta\mu_2^{уд}$ [4] и среднюю удельную энергию Гиббса растворения каучуков или их смесей в ХФ

$$\Delta g^{уд} = \omega_1 \Delta\mu_1^{уд} + \omega_2 \Delta\mu_2^{уд}, \quad (2)$$

где ω_1 и ω_2 – весовые доли ХФ и каучука (или смеси каучуков) в обраzuющемся при сорбции растворе.

Из рис. 2, а видно, что величины $\Delta g^{уд}$ зависят от природы каучуков, и при переходе от ХБК к ПИК отрицательные значения $\Delta g^{уд}$ возрастают, т. е. средство смесей к ХФ по мере увеличения содержания в них ПИК увеличивается.

На основании этих данных по методу, предложенному Тагер [4, 5], определяли энергию Гиббса Δg_x смешения каучуков друг с другом, для чего рассчитывали величины Δg на 1 кг каучука ΔG_I и ΔG_{II} или их смеси ΔG_{III} и подставляли их значения в уравнение

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}), \quad (3)$$

где ω_1 и ω_2 – весовые доли каучуков в смеси.

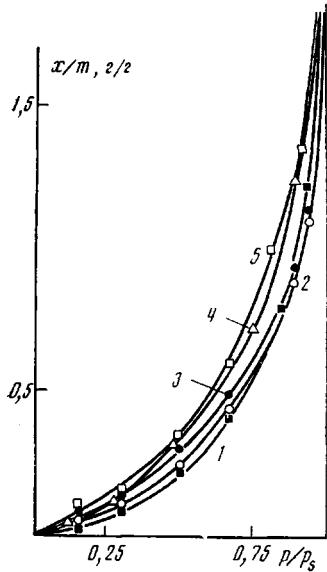


Рис. 1

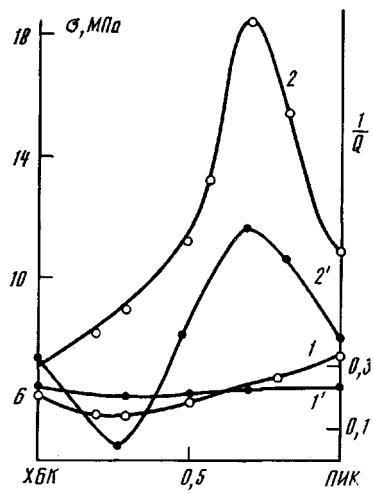


Рис. 3

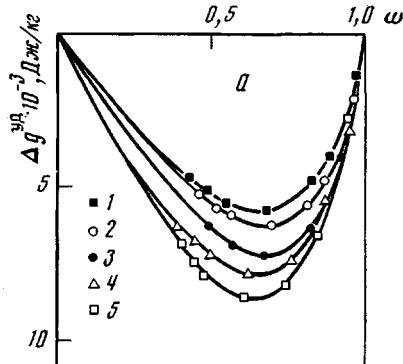


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции паров XФ образцами ХБК (1), смесями ПИК:ХБК состава 0,3:0,7 (2); 0,7:0,3 (3); 0,5:0,5 (4) и ПИК (5)

Рис. 2. Зависимость средней энергии Гиббса смешения каучуков с XФ $\Delta g_{\text{уф}}$ (a) и между собой Δg_x (b) от весовой доли в растворе (a) и от состава смеси ПИК - ХБК (b). a: 1 - ХБК; 2-4 - смеси ПИК:ХБК состава 0,3:0,7 (2); 0,7:0,3 (3) и 0,5:0,5 (4); 5 - ПИК; b: 1 - смесь ПИК - ХБК, полученная вальцеванием при 333 K; 2-4 - смеси, приготовленные из раствора при 333,2 (2); 353,2 (3) и 373,2 K (4)

Рис. 3. Зависимость свойств вулканизаторов смесей ХБК - ПИК с вулканизирующими системами на основе ДТДМ (1, 2) и ТМТД (1', 2') от соотношения каучуков: 1, 1' - степень сшивания $1/Q$; 2, 2' - разрушающее напряжение σ

Из изотерм сорбции (рис. 1) были также рассчитаны параметры взаимодействия χ_{1j} обоих каучуков с XФ по уравнению Флори - Хаггинса

$$\chi_{1j} = \frac{\ln p/p_s}{\varphi_2^2} - \frac{\ln(1-\varphi_2)+\varphi_2}{\varphi_2^2}, \quad (4)$$

где φ_2 - объемная доля каучука в системе полимер - растворитель.

Для расчета параметров взаимодействия полимеров χ_{23}' использовали уравнение Скотта в виде

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1-\varphi_1) + (\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3)(1-\varphi_1) - \chi_{23}'\varphi_2\varphi_3, \quad (5)$$

где a_1 - активность растворителя в трехкомпонентной системе полимер -

полимер – растворитель; φ_1 , φ_2 , φ_3 – объемные доли растворителя и обоих полимеров в трехкомпонентной системе.

Результаты расчетов показывают, что при 298 К χ_{23}' зависит от состава смеси ХБК : СКИ и составляет 0,105 (0,7 : 0,3); 0,246 (0,5 : 0,5) и -0,220 (0,3 : 0,7).

Значения Δg_x приведены на рис. 2, б и обсуждаются вместе с данными ОГХ.

В методе ОГХ смеси полимеров готовят в растворе и наносят на твердый носитель в виде смешанной неподвижной фазы, в которую диффундируют пары сорбата. Отсутствие аддитивности в величинах удерживаемых объемов на смеси полимеров свидетельствует о взаимодействии ее компонентов, зависящем от природы сорбата [6, 7], который должен быть идеальным или близким к нему растворителем обоих полимеров [6]. Предварительными опытами было установлено, что в области температур 323–373 К наиболее близким к идеальному растворителю обоих каучуков является *n*-гексан, использованный в качестве сорбата для определения V_g^0 на смешанных НФ и для расчета параметров χ_{23}' из избыточной энергии Гиббса g^E каучуков друг с другом.

Расчет χ_{23}' проводили по уравнению [8]

$$\begin{aligned} \chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3 - \chi_{23}'\varphi_2\varphi_3 = & \ln \left[\frac{273,2R(\omega_2 v_2 + \omega_3 v_3)}{p_1^0 V_1 V_{g\text{ см}}} \right] - \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_2 - \\ & - \left(1 - \frac{V_1}{V_3} \right) \varphi_3 - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1), \end{aligned} \quad (6)$$

где χ_{12} и χ_{13} – параметры взаимодействия сорбата (1) с каучуками (2 и 3); φ_i и Φ_i – весовые и объемные доли каучуков в смеси; v_i и V_i – удельный и мольный объем каучуков; $V_{g\text{ см}}$ – абсолютный удельный удерживаемый объем *n*-гексана смешанной НФ; p_1^0 , V_1 , B_{11} – давление насыщенного пара, мольный объем и второй вириальный коэффициент *n*-гексана.

Для всех исследованных температур и составов χ_{23}' изменяется от -0,07 до +0,07. Значение g^E рассчитывали по уравнению Ваксмудского – Суприновича [9]

$$g^E = RT \left(\ln V_{\bar{m}} - \sum_i x_i \ln V_{m,i} \right), \quad (7)$$

где x_i – мольная доля i -компонента в смеси, рассчитанная на основной моль каучуков; $V_{\bar{m}}$ и V_m – мольные удерживаемые объемы сорбата (*n*-гексана) каучуками и смешанной НФ.

Поделив рассчитанную величину g^E на среднюю ММ композиции каучуков, получали значение g^E , отнесенное к 1 кг смеси.

Избыточная энергия Гиббса g^E представляет собой разность между Δg_x реального и Δg^i идеального раствора. Последний всегда образуется при изменении энталпии, равном нулю. Для идеального раствора полимера $\Delta S^i=0$ [10], следовательно, $\Delta g^i=0$. Поэтому величину g^E можно принять равной Δg_x .

На рис. 2, б представлены полученные результаты. Видно, что для всех изученных температур по данным ОГХ Δg_x имеет положительное значение, т. е. ПИК и ХБК термодинамически несовместимы друг с другом. Это объясняется несоблюдением основных условий, необходимых для совместимости полимеров [4, 11]. Во-первых, в макромолекулах этих каучуков отсутствуют функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям (образование водородных или электронодонорно-акцепторных связей) [11]. Во-вторых, по-видимому, эти каучуки не способны к образованию совместных структур: основная часть макромолекулы ХБК, по существу, является цепью полизобутилена – полимера, характеризующегося очень плотной молекуллярной упаковкой, которую макромолекулы ПИК не могут образовать.

С повышением температуры положительные значения Δg_x закономерно уменьшаются, и можно ожидать, что при еще более высокой температуре

Δg_x изменит знак на отрицательный. Эта система, по-видимому, имеет ВКТС, т. е. увеличение температуры способствует совместимости этих каучуков.

Положительные значения энергии Гиббса процесса смешения равны и обратны по знаку работе, необходимой для образования полимерами гомогенной системы. Поэтому механическое воздействие, аналогично повышению температуры, способствует совместимости каучуков, и смеси ХБК и ПИК, полученные вальцеванием при 333 К, характеризуются кривой 1 на рис. 2, б, лежащей в отрицательной области. Для композиций, обогащенных ПИК или ХБК, вторая производная $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$, т. е. системы термодинамически устойчивы. При соотношениях каучуков, близких к эквивалентным, $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 < 0$, что свидетельствует о термической неустойчивости смесей этих составов. Смеси жидкостей в таких случаях претерпевают фазовое разделение. У смесей полимеров вследствие их большой макровязкости часто макрорасслаивание не наблюдается, а образуются метастабильные двухфазные коллоидные системы. Двухфазная структура изученных систем подтверждается электронно-микроскопическим изучением их морфологии [12].

Для вулканизаторов этих смесей были определены степень сшивания и разрушающие напряжения при растяжении. Из рис. 3 видно, что степень сшивания практически не зависит ни от соотношения каучуков в композиции, ни от природы вулканизующей группы, а на кривых прочность — состав наблюдаются экстремумы. Положение максимума в обоих случаях отвечает соотношению ХБК : ПИК = 0,3 : 0,7, что совпадает с областью более глубокого минимума на кривой 1 рис. 2, б. Максимумы на кривых прочности — состав наблюдали и ранее для различных пар несовместимых каучуков, образующих двухфазные системы [1]. Наличие максимумов Кулезнев объясняет тем, что фазовые частицы предотвращают рост микротрещин, являющихся причиной низкой прочности полимеров. При этом, по его мнению, явление упрочнения может наблюдаться только при определенной степени микрогетерогенности смеси.

Это, по-видимому, реализуется для исследованной нами системы в области весовых долей ХБК от 0,5 до 0,3, когда параметр χ_{23}' изменяет знак с положительного на отрицательный, проходя через нуль. Это отвечает критическим условиям, при которых образуются критические эмульсии полимер — полимер. Однако наличие критических условий — необходимый, но недостаточный фактор. Это следует из зависимости высоты максимума прочности от природы вулканизующей группы (рис. 3): при использовании системы на основе ТМТД он значительно ниже; кроме того, в области составов ХБК : ПИК = 0,7 : 0,3 на кривой прочность — состав наблюдается минимум. Это означает, что большую роль играет природа вулканизующей системы, влияющая на кинетику и химизм процесса вулканизации и определяющая возможность совулканизации или независимое сплавление каждой из фаз.

Так, при использовании системы на основе ДТДМ сшивание происходит с индукционным периодом с образованием связей на границе раздела фаз. Происходящая на протяжении индукционного периода модификация ХБК группами бензтиазольного и морфолинового типов, контролируемая по изменению содержания связанных серы и хлора [13], возможность их взаимодействия с α -метиленовыми атомами водорода диенового каучука способствует совулканизации в смеси. Для вулканизаторов этих смесей наблюдается возрастание статической и динамической прочности по сравнению с ПИК на 50 и 70% соответственно. Происходящая модификация малоактивных цепей ХБК приводит к возникновению специфических взаимодействий в системе. Таким образом, удается получать сетку попечерных связей, сочетающую в себе слабые физические связи от участков цепей, модифицированных полярными группами, и химические попечерные связи. Наличие совулканизации в подобной системе подтверждается отсутствием расслаивания дублированных разнородных пластин ХБК — ПИК. Пластины, содержащие первую вулканизующую группу, набухают в толуоле как единое целое. Очевидно, совулканизация обеспечивает

целостность композиции за счет образования химических связей между полизопреном и образующейся армирующей сеткой ХБК.

В отличие от этого введение второй вулканизующей системы на основе ТМТД приводит к разделенной вулканизации каждой из фаз, что подтверждается расслаиванием дублированных пластин как при набухании, так и при растяжении при очень небольших усилиях. Эти факты объясняются тем, что вулканизация смесей, содержащих тиурам, протекает с высокой скоростью без индукционного периода, и каждая из фаз спшивается независимо. При этом практически не образуются связи на межфазной границе, что и обуславливает более низкий уровень прочностных свойств (рис. 3, кривая 2). При соотношении ХБК : ПИК = 0,7 : 0,3 в этом случае на кривой прочность — состав даже наблюдается минимум. Подобный эффект, очевидно, связан с затруднением частичной кристаллизации ХБК при растяжении из-за наличия в системе сшитых частиц полизопрена, не связанных с матрицей.

Таким образом, представленный материал свидетельствует о том, что для получения хороших физико-механических свойств вулканизатов на основе смесей каучук — каучук необходимо соблюдение двух факторов — образование микрогетерогенных систем, близких к критическим, и наличие вулканизующих групп, обеспечивающих совулканизацию каучуков на границе раздела фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнин В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 304.
2. Al-Sigh Z. I., Munk P. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 803.
3. Тагер А. А., Цилипогтина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. З-е изд., испр. и доп. М., 1978. 534 с.
5. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
6. Kwei T. K., Nishi T., Robertss R. F. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. P. 667.
7. Блинов В. С., Тагер А. А., Ярунина В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 477; Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 298 с.
8. Despande D. D., Patterson D., Schreiber H. P., Su C. S. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 530.
9. Waksmundki A., Suprunowicz Z. // J. Chromatogr. 1965. V. 18. № 2. P. 232.
10. Gee G. // Quart. Rev. Chem. Soc. 1947. V. 1. № 1. P. 265.
11. Тагер А. А., Блинов В. С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 1004.
12. Юловская В. Д., Шершнев В. А., Зайнуллина Н. М., Кравцов Е. И. // Каучук и резина. 1984. № 6. С. 8.
13. Шершнев В. А., Юловская В. Д., Непомнящий А. И., Кравцов Е. И., Куроченков В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 859.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
13.05.88

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

A. A. Tager, L. V. Adamova, V. A. Shershnev, V. D. Yulovskaya,
S. S. Lifshits, N. Ye. Shigaikina

THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF POLYISOPRENE AND CHLORIBUTYL RUBBERS AND MECHANICAL PROPERTIES OF THEIR VULCANIZATES

Summary

The correlation between thermodynamic compatibility of *cis*-polyisoprene rubber with chlorinated butyl rubber and physico-mechanical properties of vulcanizates of their blends is shown. The maximal strength of vulcanizates is attained in microheterogeneous systems in conditions close to critical conditions of formation of blends. The essential role of the curing group providing covulcanization of rubbers on the interface is shown.