

УДК 541.64:539.3:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ИЗОПРЕНОВОГО И БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКОВ¹

© 1996 г. Л. В. Адамова*, Т. Ю. Корнякова*, А. А. Тагер*, И. С. Тюкова*,
В. А. Шершинев**, И. К. Шундринова**, В. Д. Юловская**

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 04.07.95 г.

Исследована термодинамическая устойчивость цис-изопренового и бутадиеновых каучуков разной степени регулярности и механическая прочность их вулканизатов. Изучено влияние природы и соотношения эластомеров, способа получения их смесей и кинетических характеристик формирования сетчатых структур на устойчивость и механические свойства композиций.

Известно, что многие композиции, образованные термодинамически несовместимыми каучуками, после вулканизации не расслаиваются и обладают хорошими механическими свойствами. Это двухфазные системы, макрорасслоение в которых невозможно вследствие образования химической сетки [1].

Ранее нами была обнаружена связь механических свойств совулканизатов изопренового и хлорбутилового каучуков и их термодинамической устойчивости, оцениваемой энергией Гиббса их смешения в зависимости от соотношения компонентов в смеси. Под термодинамической устойчивостью в этом случае понимается способность двух несовместимых или ограниченно совместимых полимеров образовывать стабильные структуры. На последние большое влияние оказывают условия формирования смеси, т.е. получена ли она из раствора, механическим смешением, при прогревании или спшивании [2].

Для дальнейшего изучения этого вопроса в настоящей работе была исследована термодинамическая устойчивость двух близких по химической природе каучуков цис-1,4-полизопрена и полибутадиенов разной степени регулярности, оценено влияние условий приготовления смесей и их вулканизации на термодинамическую устойчивость, а также ее связь с механическими свойствами вулканизатов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проектов 93-03-4703 и 94-03-8988).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали два промышленных стереорегулярных каучука-1,4-цис-полизопрен (СКИ-3) и 1,4-цис-полибутадиен (СКД) и нестереорегулярный полибутадиен СКД-СР, содержащий 78% 1,2-звеньев, и смеси СКИ-3 с обоими полибутадиенами.

Невулканизированные смеси разного состава готовили двумя путями: в виде пленок, отлитых из 2%-ных растворов в хлороформе, и в виде пластин, вальцованных при 333 К. Для получения вулканизатов в индивидуальные каучуки вводили вулканизующую группу в количестве 3.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, затем маточные смеси из индивидуальных каучуков при выбранных соотношениях вальцевали при 333 К и вулканизировали в прессе при 423 К. Использовали две серосодержащие вулканизующие системы – тиурамную и сульфенамидную, обеспечивающие резко различающуюся длительность индукционного периода вулканизации. Для первой системы она составляла 3 мин для каждого из выбранных каучуков, для второй это время различалось: в случае СКИ-3 и СКД длительность индукционного периода составляла 10 мин, а для СКД-СР – 35 мин. Кинетические параметры формирования сетки поперечных связей определяли по реометрическим кривым, снятым на реометре “Monsanto”.

Температуру стеклования каучуков, их смесей и вулканизатов определяли по термомеханическим кривым, полученным на приборе УИП-70².

² В этой части эксперимента принимал участие Ю.В. Евреинов (Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова).

Термодинамическую устойчивость смесей каучуков оценивали по энергии Гиббса смешения при 298 К. Для этого использовали известный весовой вариант метода статической интервальной сорбции паров общего растворителя (хлороформа) на индивидуальных каучуках и их смесях различного состава [3].

В области более высоких температур (323–423 К), при которых осуществляется смешение, определяли параметр взаимодействия χ_{23} по Скотту [3]. Измерения выполняли методом обращенной газовой хроматографии с помощью хроматографа ХРОМ-42. Изучали взаимодействие сорбатов с индивидуальными СКИ-3 и СКД и их смесями разного состава. В отдельных опытах было установлено, что величина абсолютного удельного удерживаемого объема не зависит ни от скорости газа-носителя, ни от величины пробы, т.е. соблюдается закон Генри. При этом сорбат растворяется в полимерной пленке и адсорбционные явления не наблюдаются. Следовательно, полученные значения параметров удерживания могут быть использованы для расчетов параметра взаимодействия каучуков χ_{23} по уравнению Паттерсона [4, 5].

Как известно, значение χ_{23} зависит от разницы во взаимодействии растворителя с каждым из полимеров (χ_{12} и χ_{13}) и для получения истинных значений χ_{23} величина $\Delta\chi = \chi_{12} - \chi_{13}$ должна быть минимальной. Это положение получило название $\Delta\chi$ концепции [6, 7]. По нашему мнению, следует применять в качестве сорбатов идеальные или близкие к идеальным растворители обоих полимеров, поскольку в таком случае они меньше всего возмущают взаимодействие полимеров друг с другом [8]. Поэтому в работе большое внимание было уделено выбору сорбатов.

Значения χ , определяемые хроматографическим методом, характеризует системы, бесконечно разбавленные относительно сорбата, и обозначаются χ^{∞} . Из рис. 1 следует, что в изученной области температур величина $\Delta\chi^{\infty}$ минимальна для *n*-углеводородов и бензола, которые и были выбраны в качестве сорбатов.

Физико-механические испытания проводили на разрывной машине "Инстрон" при скорости растяжения 3.3 мм/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены изотермы сорбции паров хлороформа для одной из изученных систем. Во всех случаях они имели вид вогнутых по отношению к оси ординат кривых, и сорбция начиналась при небольших значениях относительного давления пара сорбата p/p_s . Такой вид изотерм типичен для полимеров, находящихся в условиях опыта в высокоэластическом состоянии [9]. Для

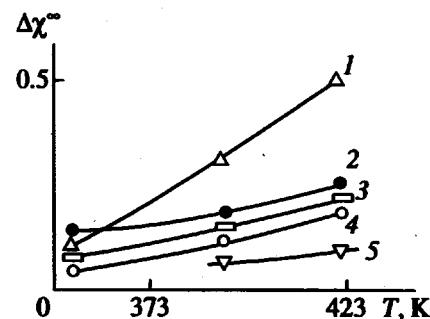


Рис. 1. Температурная зависимость $\Delta\chi^{\infty}$ для различных сорбатов: 1 – хлороформ, 2 – бензол, 3 – гексан, 4 – гептан, 5 – октан.

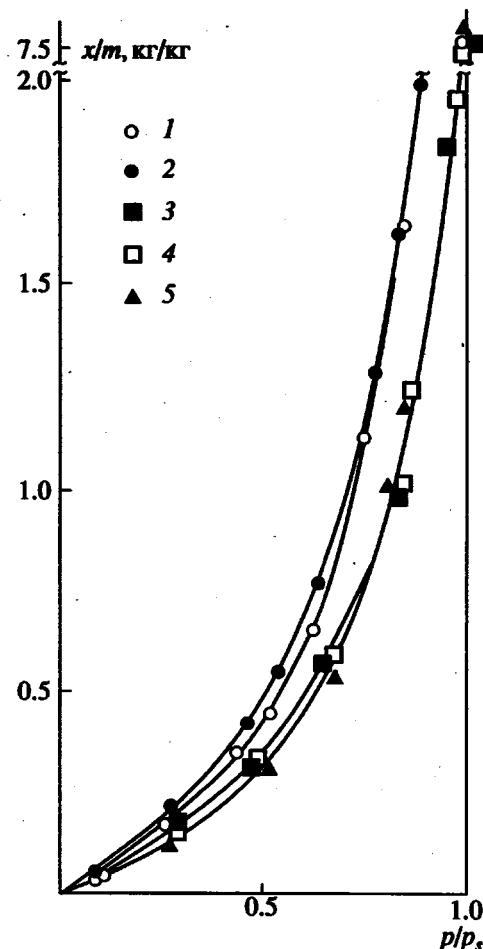


Рис. 2. Изотермы сорбции паров хлороформа образцами, вулканизованными тиурмой группой СКИ (1), СКД (2), смесей СКИ-СКД состава 0.3 : 0.7 (3), 0.5–0.5 (4) и 0.7 : 0.3 (5).

несшитых каучуков вследствие их хорошей растворимости в сорбате при $p/p_s = 1$ изотермы асимптотически приближаются к оси ординат. Для сшитых каучуков, которые только набухают в сорбате, при $p/p_s = 1$ изотермы пересекаются с осью ординат.

Таблица 1. Температуры стеклования в смесях СКИ-ПБ по данным термомеханического анализа

Вулканизат	Температура стеклования (К) при разных соотношениях каучуков в вулканизате СКИ : ПБ				
	100 : 0	70 : 30	50 : 50	30 : 70	0 : 100
Тиуритовые вулканизаты					
СКД	210	208	206, 159	204, 164	168
СКД-СР	210	217	224	233	245
Сульфенамидные вулканизаты					
СКД	213	211	208, 164	206, 166	167
СКД-СР	213	219	227	237	248

Сорбционная способность СКД несколько выше, чем для СКИ, что может быть связано с различием гибкости цепи макромолекул полимеров, мерой которой служит T_c . Как следует из табл. 1, T_c СКД на 40 К ниже, чем СКИ, т.е. последний имеет меньшую гибкость. Во всех случаях изотермы для вулканизированных каучуков лежат ниже, чем для линейных. Сорбционная способность смесей неаддитивно меняется с составом, что обычно связывают с взаимодействием компонентов смеси между собой [3].

На основании изотерм сорбции по методам, описанным в работах [3, 6, 10], рассчитывали разность химических потенциалов сорбатов $\Delta\mu_1$, полимерных компонентов $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса смешения каучуков ΔG_1 , ΔG_2 и их смесей ΔG_3 с хлорформом, отнесенные к 1 г полимерного компонента, и по уравнению (1) – энергию Гиббса смешения каучуков друг с другом Δg_x .

$$-\Delta g_x = \Delta G_3 - (\omega_1 \Delta G_1 + \omega_2 \Delta G_2), \quad (1)$$

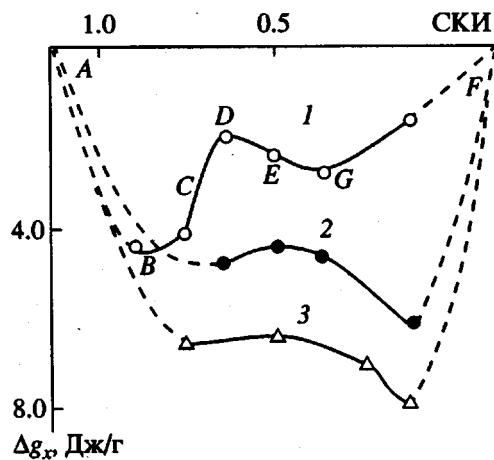


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса смешения Δg_x от состава композиций для невулканизированных пленок, полученных из растворов в хлорформе СКИ-СКД (1), СКИ-СКД-СР (2), а также вальцованных смесей СКИ-СКД-СР (3).

где ω_1 и ω_2 – массовые доли компонентов в полимерной смеси.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости энергий Гиббса смешения каучуков от состава композиций при 298 К. Для всех изученных систем она напоминает концентрационную зависимость энергии Гиббса смешения двух жидкостей [11]. Во всей области составов $\Delta g_x < 0$, т.е. смешение каучуков сопровождается уменьшением энергии Гиббса, а знак вторых производных по составу $\partial^2 g / \partial \omega^2$ различен. Согласно работе [11], участки AB и FG наблюдаются для термодинамически устойчивых систем, для которых $\partial^2 g / \partial \omega^2 > 0$, участки BC и DG – для метастабильных систем, термодинамически мало отличающихся от истинно устойчивых. Выпуклые участки кривых CED , для которых $\partial^2 g / \partial \omega^2 < 0$, типичны для термодинамически неустойчивых систем жидкость–жидкость, претерпевающих при этих составах разделение на две макрофазы. Из-за большой вязкости в системах полимер–полимер и в данной области составов макрорасслаивание не происходит и образуются микрогетерогенные метастабильные коллоидные системы [12]. Это согласуется с электронно-микроскопическими исследованиями, доказывающими наличие двухфазной структуры смесей СКИ-СКД [13]. Вследствие сегментальной взаимной растворимости, наличие которой определяется отрицательной энергией Гиббса смешения каучуков, на межфазной границе образуется высокоразвитый переходный слой, обнаруженный методом радиотермолюминесценции [14].

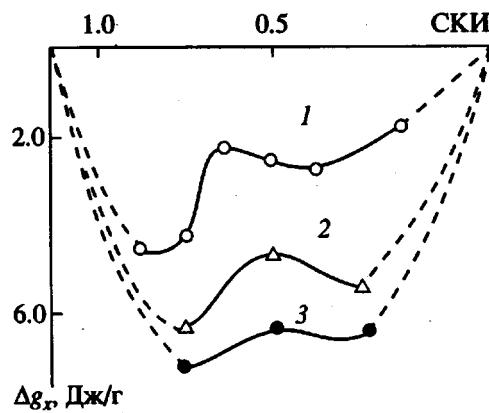


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса смешения от состава композиций для невулканизированных пленок смесей СКИ-СКД (1), смесей, вулканизированных тиуритной (2) и сульфенамидной группой (3).

Как следует из рис. 5, на котором приведены температурные зависимости параметров взаимодействия χ_{23} в системе СКИ-СКД разного состава, во всем изученном диапазоне температур значения $\chi_{23} > 0$, т.е. полимеры термодинамически не совместимы.

Термодинамическая устойчивость смесей, как и их температуры стеклования (табл. 1) и прочностные характеристики (табл. 2) зависят от соотношения каучуков в смеси, их регулярности, от способа получения композиции и вулканизующей группы.

Как следует из рис. 3, наибольшие по абсолютной величине отрицательные значения Δg_x для смесей СКИ-3-СКД наблюдаются при содержании СКД 20–30%, что близко к образованию им собственной непрерывной структуры в матрице основного компонента – СКИ-3.

Абсолютные значения энергии Гиббса смешения каучуков возрастают при переходе от стереорегулярного СКД к нерегулярному каучуку СКД-СР (рис. 3). Согласно представлениям, изложенным в работе [15], это связано с уменьшением упорядоченности ассоциатов однородных макромолекул полибутидиена в двухфазной системе, что увеличивает вероятность образования смешанных ассоциатов, т.е. способствует образованию совместных структур в смесях. В соответствии с этим все вулканизаты смесей, содержащие СКД-СР, характеризуются одной температурой стеклования, закономерно изменяющейся с составом композиции (табл. 1). Структура смесей менее гетерогенна по сравнению со смесями цис-1,4-полиизопрена с цис-1,4-полибутидиеном [16], что согласуется с литературными данными по совместности цис-1,4-полиизопрена с преимущественно 1,2-полибутидиеном [17, 18].

Помимо соотношения компонентов исследованных смесей и степени регулярности полибутидиена большое значение имеет способ получения смеси. Так, из рис. 3 следует, что пленки смесей СКИ-3-СКД-СР, полученные из раствора, характеризуются меньшими по абсолютной величине отрицательными значениями энергии Гиббса смешения по сравнению с системами, приготовленными из вальцованных смесей. Следовательно, механическое воздействие при смешении способствует повышению термодинамической устойчивости смесей каучуков. С улучшением диспергирования при механическом смешении каучуков вследствие уменьшения размеров частиц большая часть этого каучука в поверхностном слое оказывается под влиянием поверхностных сил каучука-матрицы [1, с. 127]. Подобное влияние предыстории получения смесей было обнаружено для смесей СКИ-3-хлорбутиловый каучук [2] и может быть связано с улучшением диспергирования в бинарной смеси полимеров [19].

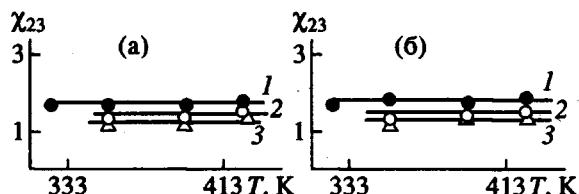


Рис. 5. Зависимость параметра χ_{23} от температуры для смесей СКИ-СКД с соотношением компонентов 0.4 : 0.6 (а) и 0.6 : 0.4 (б). Сорбаты: 1 – бензол, 2 – гексан, 3 – гептан.

Наибольшее влияние оказывает вулканизация, которая приводит к возрастанию абсолютных отрицательных значений Δg_x , т.е. к увеличению термодинамической устойчивости систем (рис. 4). Увеличение взаимной растворимости каучуков в вулканизатах и значительное уменьшение размеров образующихся частиц в несовместимых системах обнаружено и для других эластомеров [20]. В случае использования сульфенамидной вулканизующей системы энергии Гиббса во всей области составов более отрицательны по сравнению со смесями, вулканизованными тиуралом. Это означает, что большую роль играет вулканизующая группа, влияющая на химизм и кинетику процесса вулканизации и определяющая возможность совулканизации или независимое сшивание каждой из фаз. Так, при использовании высокоактивной системы на основе тиурала, когда происходит быстрое сшивание каучуков, образуется мало связей на межфазной границе. В противоположность этому при использовании для вулканизации смесей СКИ-СКД малоактивного сульфенамида происходит медленное совместное сшивание каучуков, и за счет образования большого числа химических связей между каучуками возрастают отрицательные значения Δg_x .

Как следует из табл. 2, большая термодинамическая устойчивость вулканизатов СКИ-СКД, полученных с сульфенамидной вулканизующей группой, обеспечивающей совулканизацию каучуков, обусловливает несколько большие значе-

Таблица 2. Влияние состава смеси на прочность вулканизатов СКИ-ПБ

Вулканизат	Предел прочности (МПа) при разных соотношениях каучуков в вулканизатах СКИ : ПБ					
	100 : 0	80 : 20	60 : 40	40 : 60	20 : 80	0 : 100
Тиурамные вулканизаты						
СКД	22.1	14.2	8.3	5.1	3.4	2.3
СКД-СР	22.1	21.3	17.6	10.8	5.8	2.8
Сульфенамидные вулканизаты						
СКД	23.2	18.6	10.1	5.7	3.7	2.1
СКД-СР	23.2	12.0	5.3	2.6	2.1	2.1

ния их прочности во всем диапазоне соотношений с преобладанием СКИ по сравнению с тиурамными вулканизатами. Для этих смесей модуль при удлинении 300%, отражающий плотность сетки поперечных связей, имеет тенденцию к монотонному росту с увеличением доли СКД в смеси. В целом же в системе СКИ–СКД модуль и прочность мало зависят от природы вулканизующей группы, а, вероятно, больше связаны с распределением фаз в вулканизатах.

Прочность совулканизатов резко снижается уже при введении в СКИ-3 20 об. % СКД-СР при совулканизации сульфенамидной группой. Для тиурамной группы это снижение значительно меньше (табл. 2). Можно предположить, что в первом случае в течение индукционного периода спшивания возрастает взаиморастворимость каучуков [16–18] и фиксируется спшиванием структура, которая затрудняет ориентационную кристаллизацию СКИ-3 при растяжении. Уменьшение времени прогрева до гель-точки с 10 до 3 мин при применении тиурамной системы позволяет, очевидно, сохранить микрогетерогенность системы и тем самым более высокие значения разрывной прочности при введении в смесь до 40% СКД-СР.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что термодинамическая устойчивость и механические свойства сетчатых систем на основе смесей *цис*-1,4-полиизопрена с полибутиадиенами различной микроструктуры определяются природой последнего, способом получения смесей, временем пребывания системы в вязкотекучем состоянии до достижения гель-точки и структурой сетки поперечных связей получающихся совулканизатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 304.
2. Тагер А.А., Адамова Л.В., Шеринев В.А., Юловская В.Д., Лифшиц С.С., Шигайкина Н.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 30. № 11. С. 2327.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Несторов А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988. С. 184.
5. Despande D.D., Patterson D., Schreiber H.P., Su C.S. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 530.
6. Тагер А.А., Тюкова И.С., Бурдин А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1753.
7. Hugelin G., Dondos A. // Makromol. Chem. 1969. B. 126. S. 206.
8. Тагер А.А., Блинов В.С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 1004.
9. Тагер А.А., Цилипогтина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
10. Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T. Polymer-Polymer Miscibility. N.Y.: Acad. Press, 1979.
11. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
12. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Шарова И.М., Адамова Л.В., Бессонов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2766.
13. Смеси полимеров / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 284.
14. Мельникова О.П., Кулезнев В.Н., Аулов В.А., Клыкова В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 12. С. 903.
15. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.
16. Lay R., Gronsky // Prepr. 12th Polymer Networks Group. Conf. "Polymer Networks-94". Prague, 1994. P. 12.
17. Roland C.M. // Rubber Chem. and Technol. 1989. V. 43. № 3. P. 456.
18. Roland C.M. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2557.
19. Разинская И.Н., Тагер А.А., Извозчикова В.А., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1633.
20. Hsich H.-S.-J. // Adv. Polym. Technol. 1990. V. 10. № 3. P. 185.

Thermodynamic Stability and Mechanical Properties of Polyisoprene–Polybutadiene Blends

L. V. Adamova*, T. Yu. Korniyakova*, A. A. Tager*, I. S. Tyukova*,
V. A. Shershnev**, I. K. Shundrina**, and V. D. Yulovskaya**

* Gorkii Ural State University
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia
** Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract—Thermodynamic stability of *cis*-isoprene and butadiene rubbers and their blends with various degrees of stereoregularity was studied. The mechanical properties of vulcanizates were examined. The effects of the nature and relative content of elastomers, the method of blending, and the kinetic characteristics of cross-linked structure formation on the stability and mechanical properties of rubber compounds are considered.