

УДК 541.64:536.7.547(39+315.2)

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИХЛОРОПРЕН–СТАТИСТИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА И БУТАДИЕНА¹

© 1998 г. А. Е. Чалых, А. Е. Рубцов, А. Авгонов, А. Д. Алиев, В. В. Громов

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31*

Поступила в редакцию 22.01.97 г.
Принята в печать 04.12.97 г.

Методами рентгеновского микроанализа и просвевающей электронной микроскопии исследована взаимодиффузия и растворимость нитрильных каучуков различного состава в полихлоропрене. Построены диаграммы фазового состава, определены коэффициенты диффузии макромолекул нитрильных каучуков в полихлоропрен и полихлоропрен в фазу нитрильных каучуков, размеры межфазных границ, рассчитаны энергии активации диффузии, параметры взаимодействия Флори–Хаггинса, критические температуры смешения компонентов.

В работе [1] было показано, что характер фазовых равновесий систем полихлоропрен (ПХП)–олигомеры нитрильных каучуков (ОСКН) зависит от состава сополимера. Для сополимеров с небольшим содержанием нитрильных групп ($\omega < 18$ мас. %) взаимная растворимость компонентов увеличивается с повышением температуры. Для олигомеров с $\omega > 30$ мас. % растворимость компонентов возрастает с понижением температуры. Высказано предположение, что для системы ПХП–ОСКН-40 при увеличении температурного диапазона смешения можно ожидать замкнутой диаграммы состояний с двумя критическими температурами. При описании трансляционной подвижности молекул олигомеров СКН в ПХП было установлено, что кажущаяся энергия активации диффузии и поперечные размеры микрополостей, в которых осуществляется движение молекул газов, растворителей, пластификаторов, в том числе и рептационных петель молекул ОСКН практически совпадают между собой.

Представлялось интересным изучить особенности фазового развития и взаимодиффузии для высокомолекулярных систем ПХП–СКН и сопоставить эти результаты с полученными ранее данными Воюцкого с сотр. [2, 3], Тагер с сотр. [4], Бартенева с сотр. [5], посвященными термодинамике смешения и анализу строения переходной зоны в этих системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПХП (марка НП) и фракции статистических сополимеров бутадиена и акрилонитрила разного состава (СКН-18, СКН-26, СКН-40) и ММ. Характеристики исследованных полимеров представлены в табл. 1. Фракционирование каучуков вели методом дробного осаждения метанолом из их 4–5%-ных растворов в толуоле при комнатной температуре. Молекулярно-массовые характеристики каждой фракции определяли методом ГПХ.

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Полимер	$M_w \times 10^{-3}$ (ГПХ)	ММР	Содержание нитрильных групп, мас. %
ПХП	120	1.51	–
СКН-18	220	1.64	18.0
	100	1.24	19.2
	28	1.42	20.0
СКН-26	228	1.59	27.0
	33	1.31	22.0
СКН-40	232	1.62	39.0
	109	1.44	41.0
	35	1.52	39.0

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33832).

Все измерения проводили на пленках каучуков толщиной 100–150 мкм, которые получали методом прессования при температуре 150°C, давлении 10.0 МПа в течение 15–20 мин. Методика приготовления сэндвичей ПХП–СКН-18, ПХП–СКН-26 и ПХП–СКН-40 для проведения исследований взаимодиффузии заключалась в дублировании пленок каучуков размером 5 × 5 см при температуре 75–80°C, давлении 0.5–1.0 МПа в течении 5–10 мин. Небольшие участки таких сэндвичей размером 5 × 15 мм помещали в специальный держатель, который заполняли эпоксидной смолой с отвердителем. После отверждения образцы подвергали изотермическому отжигу при 25–200°C. Время отжига при низких температурах (менее 100°C) варьировали от 24 до 2400 ч, при высоких (выше 120°C) – от 36 мин до 5 ч. Температурно-временные условия отжига систем выбирали по результатам предварительных исследований термодеструкции ПХП методом рентгеновского микроанализа [6]. Тем не менее каждый образец подвергался дополнительному анализу для обнаружения возможных отклонений элементного состава ПХП от исходного. Если такие отклонения превышали погрешность микроанализа (± 0.05 мас. %), то такие образцы не использовались для изучения взаимодиффузии.

Зону взаимодиффузии исследовали методами рентгеноспектрального микроанализа и просвечивающей электронной микроскопии. В первом случае анализ распределения концентрации компонентов проводили на поверхности срезов сэндвичей вдоль направления диффузии с помощью микроанализатора энергетической дисперсии Kevex по K_{α} линии хлора при ускоряющем напряжении 9 кВ и токе 1×10^{-10} А. Поперечный размер зоны генерации рентгеновского излучения в этих условиях микроанализа составлял 0.8 мкм [6]. Для получения информации о содержании ПХП в диффузационной зоне использовали специально полученную в предварительных экспериментах калибровочную зависимость интенсивность излучения–концентрация хлора, представленную на рис. 1.

Электронно-микроскопические исследования зон взаимодиффузии проводили на тонких срезах и репликах. Тонкие срезы (толщиной 50–60 нм) получали на ультрамикротоме LKB-8801A при температуре жидкого азота в процессе приготовления образцов для микроанализа по традиционной методике. Часть тонких срезов исследовали на том же рентгеновском микроанализаторе, но в трансмиссионном режиме его работы. Это позволяло получить информацию о концентрационных профилях распределения диффузантов с более высокой разрешающей способностью (до 0.05 мкм), правда с меньшей чувствительностью по концентрации Cl (не более 1 мас. %).

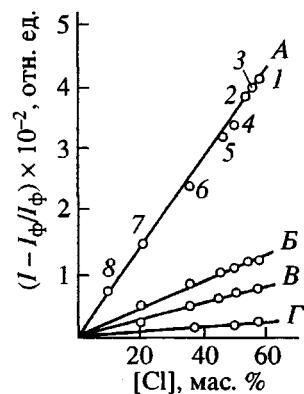


Рис. 1. Зависимости интенсивностей характеристического рентгеновского излучения для массивных образцов (A), тонких пленок и срезов ~0.15 мкм (B) и почернения тонких пленок (Г) от содержания хлора в эталонах. 1 – хлорированный ПВХ, 2 – ПВХ, 3 – ВА-5, 4 – ВА-15, 5 – ВА-28, 6 – ПХП, 7, 8 – ХПЭ. Зависимости B и Г получены при ускоряющем напряжении 20 и 60 кВ соответственно. ВА – сополимеры винилацетата с винилхлоридом, цифра соответствует содержанию звеньев ВА (мас. %). T_0 – интенсивность фона.

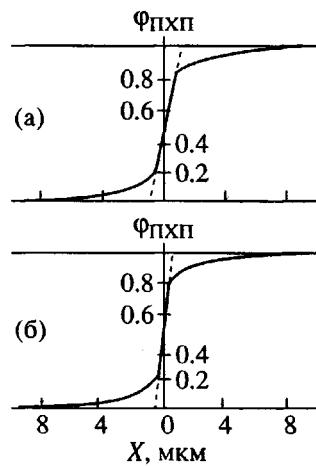


Рис. 2. Профили распределения концентраций в диффузационной зоне в системе ПХП–СКН-26, отожженной в течение 60 мин при 160°C. а – для массивного образца, б – для среза толщиной ~0.15 мкм.

Для выявления структурно-морфологических особенностей строения переходных зон поверхность срезов травили в плазме высокочастотного кислородного разряда. Давление кислорода в зоне травления – 0.04 мм рт. ст., энергия электронов 5–6 эВ, время травления 15 мин. Морфологию протравленных поверхностей исследовали методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик.

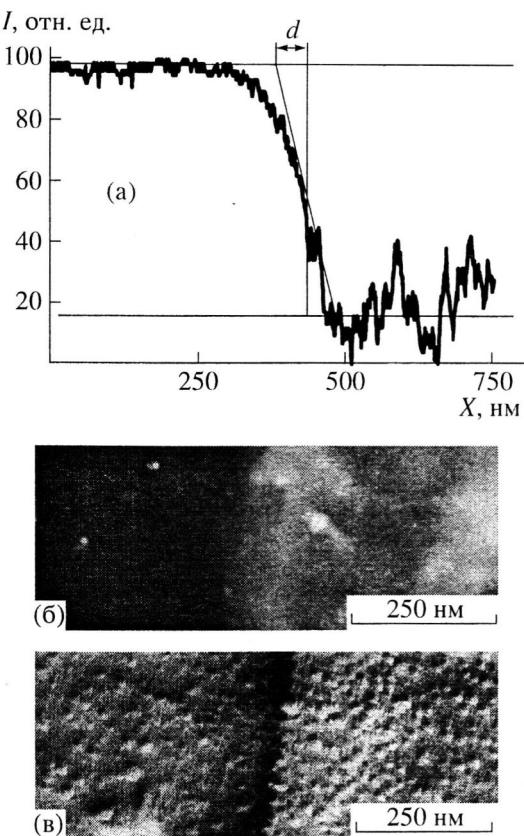


Рис. 3. Профиль распределения интенсивности почернения (а), полученный с микрофотографии среза зоны взаимодиффузии (б). в – структура, выявленная в результате травления соответствующей зоны взаимодиффузии. Система ПХП–СКН-26, отожженная в течение 60 мин при 160°C.

Тонкие срезы и реплики просматривали на трансмиссионном электронном микроскопе EM301 при ускоряющем напряжении от 20 до 80 кВ. Количественную обработку микрофотографий тонких срезов межфазных и диффузионных зон проводили, используя программу TV-Phase 1.2. Для получения из этих экспериментов информации о содержании ПХП в диффузионной зоне использовали калибровочную зависимость интенсивность почернения–концентрация хлора, представленную на рис. 1. С этой целью использовали тонкие пленки ПВХ, хлорированных ПВХ, ПЭ и сополимеров винилхлорида и винилацетата (**ВА**) разного состава, полученные из разбавленных растворов полимеров на поверхности воды. Из каждой пленки с помощью специального устройства выбирали небольшие диски диаметром около 1 мм, которые укрепляли на специальной подложке и устанавливали в секционном держателе электронного микроскопа. Съемку и фотометрирование каждого образца осуществляли при строго

постоянных параметрах электронного пучка и токах объективной и конденсорной линз.

Все измерения проводили при комнатной температуре. Время препарирования образцов от момента охлаждения сэндвичей до их просмотра в электронном микроскопе или микроанализаторе не превышало 6–8 ч. В предварительных экспериментах было установлено, что при скоростях охлаждения образцов более 60 град/мин после их изотермического отжига распределение концентраций в переходной зоне и ее структура переходили в стабильное состояние. Их изменения при нормальных условиях удавалось зарегистрировать описанными выше методами лишь по прошествии $\sim 10^2$ ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диффузионная зона

На рис. 2, 3 представлена некоторая информация о зоне взаимодиффузии в системах ПХП–СКН: типичные профили распределения концентрации вдоль координаты диффузии, полученные методом рентгеновского микроанализа; микрофотографии поперечного среза переходной зоны и соответствующие ей профили распределения концентрации по данным фотометрирования и рентгеновского микроанализа; микрофотография реплики с протравленной поверхности среза. Видно, что внутри зон самопроизвольного смешения компонентов имеет место четко выраженная межфазная граница, разделяющая области диффузионного проникновения макромолекул сополимера СКН в ПХП и макромолекул ПХП в фазу нитрильного каучука. Такой характер распределения концентраций наблюдался во всех исследованных системах при всех температурах отжига и находится в хорошем согласии с полученными ранее данными в системах ПХП–ОСКН [1]. Различия между ними лишь в количественных параметрах, характеризующих взаиморастворимость компонентов и протяженность диффузионных профилей (составах существующих фаз, коэффициентах взаимодиффузии, градиентах концентраций).

Размеры диффузионных зон в фазах ПХП и СКН, полученные в экспериментах на массивных образцах и тонких срезах методом рентгеновского микроанализа, близки между собой. Их протяженность непрерывно изменяется (рис. 4) во времени, тогда как положение межфазной границы остается практически неизменным. Кинетика движения фронтов концентрации в обеих фазах линейная в координатах $x-t^{1/2}$, что свидетельствует в чисто диффузионном механизме смешения компонентов. На этот экспериментальный факт следует обратить особое внимание, поскольку в работах [2, 3] авторы отмечали “замораживание”

размеров зоны взаимодиффузии общей протяженностью 100–200 нм уже через 60 мин после начала процесса отжига.

Как и в более простых системах ПХП–ОСКН, показано, что в изотермических условиях на межфазной границе устанавливается и в течение всего процесса поддерживается постоянный скачок концентраций (рис. 2), равный отношению составов сосуществующих фаз $\phi'_1\phi''_1$ (ϕ'_1 и ϕ''_1 – объемные доли СКН первой и второй фаз соответственно). Изменение $\phi'_1\phi''_1$ происходит только при варьировании температуры. При этом практически всегда при всех температурах имеет место хорошая воспроизводимость ϕ'_1 и ϕ''_1 . Заметим, что процесс установления $\phi'_1\phi''_1$ происходит достаточно быстро при повышении температуры, когда растворимости компонентов и скорость трансляционной подвижности макромолекул увеличиваются, и требует значительно большего времени, когда температура снижается. Особенно значительное время достижения равновесных значений $\phi'_1\phi''_1$ требуется в том случае, когда при понижении температуры в определенных областях концентрационного профиля происходит фазовый спад. Установлено, что в таких экспериментах время отжига, необходимое для установления составов сосуществующих фаз вблизи межфазной границы, близко к времени диффузионной релаксации $\tau_D = X^2/D(T)$, где D – коэффициент взаимодиффузии при температуре отжига T , X – расстояние вблизи межфазной границы, в пределах которого участок концентрационного профиля оказался под куполом бинодали.

В кажущемся противоречии с концентрационными профилями и размерами зон взаимодиффузии, полученными по данным микрозондовых методик, находятся результаты изучения переходных областей методом просвечивающей электронной микроскопии. Как видно из рис. 3, по формальным признакам эти концентрационные профили не отличаются от рентгеновских. Однако, если при малых временах отжига между ними имеет место количественное согласие и по размерам диффузионной зоны, и по характеру распределения концентрации, то начиная с некоторого момента времени изменение профиля распределения интенсивности почернения (а, следовательно и изменения рассчитываемых профилей концентраций) как бы прекращается, т.е. ширина диффузионной зоны практически не изменяется со временем. Это послужило основой для рассуждений о “пределе диффузионного процесса, достижении критической глубины диффузии” и т.п. [2, 3]. Заметим, что авторы [7, 8] для объяснения этого “экспериментального факта” предложили физическую модель, в которой “снижение кажу-

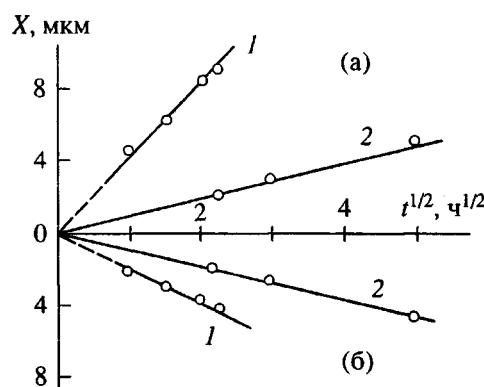


Рис. 4. Кинетика перемещения диффузионного фронта СКН-26 в ПХП (а) и ПХП в СКН-26 (б) при 160 (1) и 80°C (2).

щегося коэффициента диффузии макромолекул” связывали с их ориентацией вдоль направления диффузии.

Однако простые методические усовершенствования (снижение ускоряющего напряжения или введение в состав цепей контрастирующего компонента, например OsO_4 , приводящие к увеличению концентрационной чувствительности метода (рис. 1) и снижению отношения шум/сигнал) показали, что эффект “замораживания глубины диффузии в полимер-полимерных системах” следует рассматривать как артефакт. Его появление связано с достаточно высокой “зашумленностью” профилей распределения интенсивности почернения.

Для подтверждения этого предположения нами был поставлен специальный численный эксперимент. На полученные зондовыми методами реальные концентрационные профили был наложен случайный шум с амплитудой 15% от максимальной высоты профилей [9]. Величина амплитуды шума определялась экспериментально по реальным кривым интенсивность почернения–расстояние. Было установлено, что различия в полученных таким образом профилях скрадываются шумами, когда отношение полной ширины диффузионной зоны к отрезку d , отсекаемому касательной к кривой в ее средней точке на оси абсцисс (рис. 3), превышает величину ~1.3.

Тем не менее мы предполагаем, что эти результаты могут быть использованы, но не для определения диффузионных зон, а для оценки размеров межфазных границ L . В первом приближении, следя работе [6], можно принять, что $L \approx 2d$. Полученные таким образом величины L для исследованных нами систем изменяются в пределах 20–25 нм, что достаточно близко к значениям $L \approx 12$ –14 нм, рассчитанным по уравнению Helfand

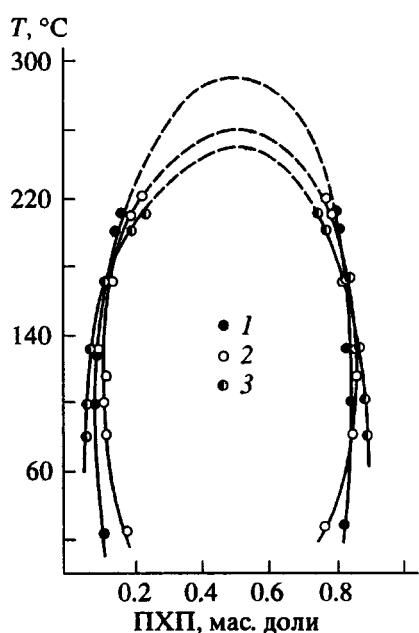


Рис. 5. Диаграммы фазового состояния систем ПХП-СКН-18 (1), ПХП-СКН-26 (2) и ПХП-СКН-40 (3). Штриховые линии рассчитаны по теории Флори-Хаггинаса с экспериментально найденными значениями χ и их температурными зависимостями, которые представлены на рис. 7.

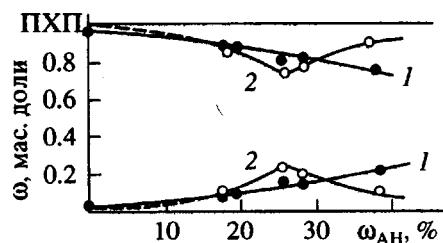


Рис. 6. Срез диаграмм фазового состояния систем ПХП-СКН при 180 (1) и 20°C (2).

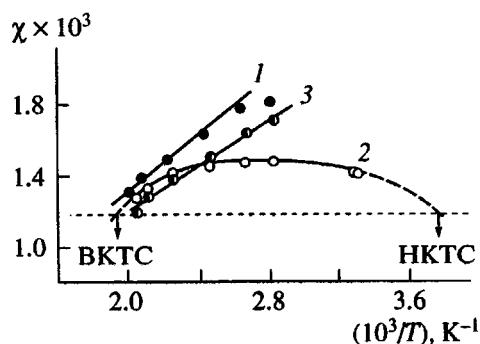


Рис. 7. Температурная зависимость парных параметров взаимодействия Флори-Хаггинаса для систем ПХП-СКН-18 (1), ПХП-СКН-26 (2) и ПХП-СКН-40 (3). Штриховая линия – χ_{kp} . Пояснения в тексте.

[10] по найденным нами экспериментальным значениям параметра взаимодействия полимеров.

Диаграммы фазовых состояний систем ПХП-СКН

По составам существующих фаз для всех исследованных систем были построены фрагменты бинодальных кривых диаграмм фазового состояния (рис. 5). Можно видеть, что все они в интервале 25–220°C демонстрируют частичную взаиморастворимость компонентов, которая меняется в достаточно широких пределах с изменением как температуры, так и состава сополимеров. Заметим, что полученные нами результаты, в частности, для системы ПХП-СКН-40, находятся в хорошем согласии с данными термомеханических исследований смесей этих полимеров [5].

Важно, что общие тенденции в изменении температурных зависимостей растворимости для высокомолекулярных и олигомерных систем достаточно близки между собой. В области высоких температур ($T > 130^\circ\text{C}$) взаиморастворимость СКН и ПХП возрастает с повышением температуры, т.е. системы характеризуются ВКТС. В интервале 90–120°C величины растворимости СКН в ПХП и ПХП в СКН наименьшие. Они колеблются в пределах 9–12 мас. % и практически не меняются с изменением температуры. При $T < 80^\circ\text{C}$ взаиморастворимость в системах СКН-18-ПХП и СКН-26-ПХП возрастает с понижением температуры. Так, растворимость ПХП в фазе СКН-26 при 25°C достигает значений 20–22%, сопоставимых с его растворимостью в сополимере при 180°C. Такая тенденция в изменении взаиморасстворимости компонентов связана с наличием в этих системах, как отмечалось ранее [1], НКТС. Однако, если в системах ПХП-ОСКН эта тенденция проявляется для каучуков с высоким содержанием нитрильных групп $\omega = 30$ мас. %, то для высокомолекулярных – с $\omega = 18$ –26 мас. %.

Наиболее ярко основные тенденции в изменении растворимости с составом сополимеров демонстрируют изотермические срезы диаграмм состояния (рис. 7б). При построении этих зависимостей были использованы данные по растворимости компонентов в системе ПХП-ПБ [11] и отдельным фракциям СКН-26. При высоких температурах взаиморастворимость каучуков возрастает по мере увеличения содержания в составе сополимеров нитрильных групп. При низких температурах бинодаль изотермического среза напоминает диаграмму типа “песочные часы” [1, 12]. При этом наибольшая совместимость, но далеко не полная, как утверждается в работах [4, 13], достигается для СКН-26.

По составам сосуществующих фаз и уравнению Аллена [12] были рассчитаны температурные зависимости параметра Флори–Хаггинса χ . Для систем ПХП–СКН-40 и ПХП–СКН-18 они удовлетворительно описываются уравнением $\chi = \chi_s + B/RT$, где χ_s – энтропийная составляющая χ , B – постоянная, связанная с энталпией смешения (рис. 7). Исключение составляет система ПХП–СКН-26, для которой температурная зависимость χ имеет слабо выраженный максимум. Для олигомеров СКН аналогичный эффект наблюдался в системе ПХП–СКН-40. Экстраполируя эти зависимости до пересечения с критическим значением $\chi_{kp} = 0.0012$ [12], были оценены критические температуры смешения (ВКТС): 320°C для системы ПХП–СКН-18 и 258°C для системы ПХП–СКН-40. Для системы ПХП–СКН-26 по той же методике были определены две критические температуры: -20°C (НКТС) и 263°C (ВКТС) (рис. 7).

В заключении отметим, что воспользовавшись экспериментальными значениями χ для системы ПХП–СКН-18 и выражением Флори–Хаггинса–Скотта для свободной энергии смешения полимеров ΔG_{cm} , мы рассчитали значение $\Delta G'_{cm}$ в системе ПХП–СКН-18 в той температурно-концентрационной области (соотношение компонентов в смеси 1:1, температура смешения 50°C), для которой в работе [4] величина $\Delta G''_{cm}$ была определена методом статической сорбции общего растворителя. Сравнение этих величин показывает, что $\Delta G'_{cm} = 8 \times 10^{-2}$ Дж/г, а $\Delta G''_{cm} = 0.8$ Дж/г. Очевидно, что столь большие различия в ΔG_{cm} требуют дополнительного анализа и прежде всего изучения фазового состава исследованной в работе [4] композиции.

Взаимодиффузия в системах ПХП–СКН

Взаимодиффузию в системах ПХП–СКН характеризовали двумя парциальными коэффициентами диффузии D_{12} и D_{21} , которые соответствуют трансляционной подвижности макромолекул СКН в фазе ПХП и макромолекул ПХП в матрице СКН. Их зависимости от ММ, температуры в координатах уравнения Аррениуса и рассчитанные по ним кажущиеся энергии активации диффузии E_D приведены на рис. 8, 9 и в табл. 2. Для сравнения там же представлены данные о D и E различных газов, низкомолекулярных веществ и ОСКН, заимствованные нами из работы [1].

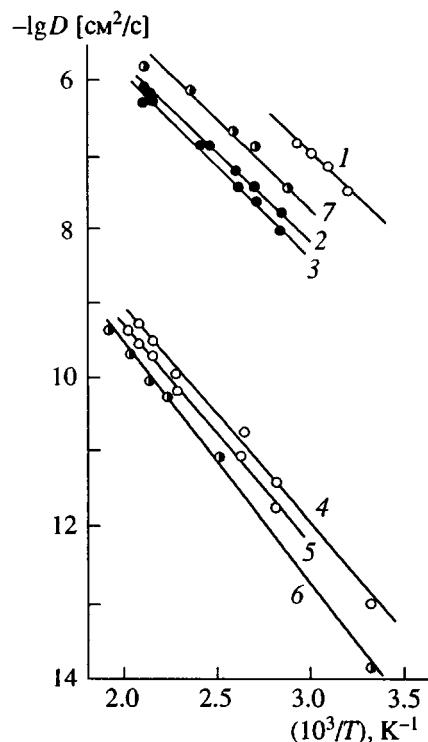


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициентов диффузии октадекана (1), ОСКН-18 (2), ОСКН-40 (3), СКН-18 (4), СКН-26 (5) в ПХП и ПХП в СКН-40 (6) и ОСКН-40 (7).

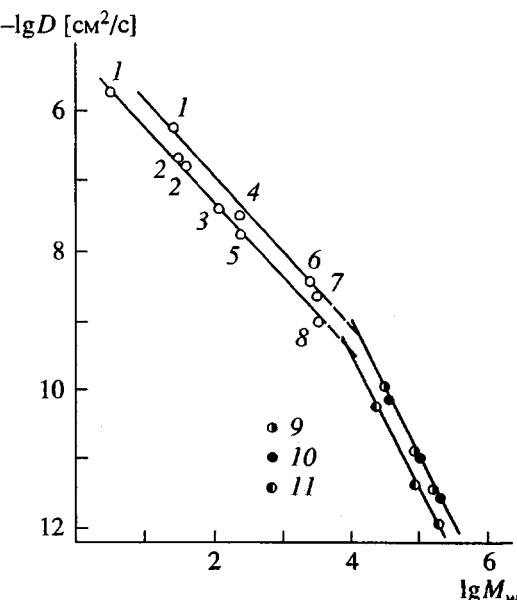


Рис. 9. Зависимость коэффициентов диффузии азота (1), кислорода (2), резорцина (3), октадекана (4), серы (5), ОСКН-10 (6), ОСКН-18 (7), ОСКН-40 (8), СКН-18 (9), СКН-26 (10) и СКН-40 (11) при 85°C в ПХП от их ММ. Прямые ограничивают интервал изменения коэффициентов диффузии.

Таблица 2. Энергии активации диффузии веществ в ПХП

Диффузант	E_D , кДж/моль	Интервал температур, °C
Октадекан*	42.7	20–80
Резорцин*	41.9	70–115
Сера*	43.2–41.1	70–115
Кислород*	39.4–40.2	20–80
Азот*	41.5–43.2	20–80
Диоксид углерода*	41.5–45.3	20–80
Водород*	27.7	20–80
ОСКН-10*	40.6	80–210
ОСКН-14*	41.5	80–210
ОСКН-26*	41.9	80–210
ОСКН-40*	41.9	80–210
СКН-18	42.7	20–220
СКН-26	42.5	20–220
СКН-40	41.9	20–220

* Заметствовано из работы [1].

Можно видеть, что зависимость D_{12} от ММ каучуков (рис. 9) имеет две характерные области и описывается соотношением

$$D = KM^{-n},$$

где $n \approx 1$ для $M < 10^3$ и $n \approx 2.2$ для $M > 3 \times 10^3$. При этом показатель степени в пределах погрешности измерений не зависит от состава диффундирующих в ПХП макромолекул СКН. Полученные изменения n общепринято связывать с возникновением сетки зацеплений между диффундирующими по рептационному механизму макромолекулами и макромолекулами, образующими диффузионную среду (в нашем случае между макромолекулами статистических сополимеров бутадиена и акрилонитрила и ПХП). Критическая ММ, начиная с которой возникает сетка зацеплений, имеет значение $M_c = 8 \times 10^3$. Таким образом исследованные системы не противоречат общепризнанной концепции трансляционного движения макромолекул [14, 15].

Каждущиеся энергии активации диффузии олигомерных и высокомолекулярных нитрильных каучуков в ПХП практически совпадают между собой и близки к энергиям активации диффузии некоторых газов, растворителей и пластификаторов. Предполагая, что равенство энергий активации диффузии малых молекул (в нашем случае CO_2) и рептационных петель означает и равенство размеров микрополостей свободного объема [14], был определен минимальный эффективный диаметр трубы ~0.5 нм, в которой осуществляется элементарный акт трансляционного движения звеньев макромолекул СКН в матрице ПХП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чалых А.Е., Авгонов А., Рубцов А.Е., Бессонова Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 297.
- Каменский А.Н., Фодиман Н.М., Вуюцкий С.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 394.
- Вуюцкий С.С., Гаретовская Н.Л. // Каучук и резина. 1966. № 11. С. 9.
- Тагер А.А., Адамова Л.В., Блинов В.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2327.
- Бартенев Г.М., Конгаров Г.С. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 11. С. 1692.
- Чалых А.Е., Рубцов А.Е., Алиев А.Д. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1991.
- Вуюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Гостехиздат, 1960.
- Васенин Р.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 2. С. 679.
- Иванов В.А. Методы вычисления на ЭВМ. Киев: Наукова думка, 1986.
- Helfand E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 5. P. 2192.
- Чалых А.Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. Препринт. ИФХ РАН. М., 1995. С. 64.
- Krause C. // Полимерные смеси/ Под ред. Пола Д., Ньюмена С.М. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 26.
- Grosse G., Freise K. // Plaste Kautsch. 1966. B. 12. № 1. S. 90.
- Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
- Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.

Phase Equilibrium and Interdiffusion in Systems Based on Poly(chloroprene) and Acrylonitrile–Butadiene Random Copolymers

A. E. Chalykh, A. E. Rubtsov, A. Avgonov, A. D. Aliev, and V. V. Gromov

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, 117915 Russia*

Abstract—Mutual diffusion and solubility of nitrile rubbers with various compositions in poly(chloroprene) was studied by methods of electron-probe X-ray microanalysis and transmission electron microscopy. The phase diagrams were constructed, the diffusion coefficients for the migration of macromolecules of nitrile rubbers into poly(chloroprene) and vice versa were determined, and the interphase boundaries, diffusion activation energies, Flory–Huggins interaction parameters, and critical solubility temperatures of components were calculated.