

УДК 678.028

**Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ В КОМПОЗИЦИИ ЭЛАСТОМЕР – РЕГЕНЕРАТ**

Проведена оценка термодинамической устойчивости на основе модельных систем регенерат – каучук для подбора условий процесса смешения. На основании теории растворов Флори – Хаггинса выполнены расчеты термодинамического параметра взаимодействия  $\chi_{1,2}$  и  $\Delta G_{см}$  свободной энергии смешения, который составил 0,25 и 1,2 для систем регенерат – каучук СКИ-3 и регенерат – каучук СКС-30-АРКМ-15 соответственно.

Изучены концентрационные зависимости свободной энергии смешения для композиций: регенерат – СКИ-3 и регенерат – СКС-30-АРКМ-15. Установлено, что максимальной устойчивостью композиция обладает при содержании каучука 25% в композиции регенерат – СКИ-3 и 26% в композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15.

Выявлено, что концентрационные изменения для изученных композиций по характеру близки. Но изменение  $\Delta G_{см}$  в системе регенерат – СКС-30-АРКМ-15 почти в 2–2,5 раза больше, чем в системе регенерат – СКИ-3. Вероятно, это связано с тем, что расчетное изменение относится к молярному объему  $V_r$ , величина которого для композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15 значительно больше условного молярного объема для композиции регенерат – СКИ-3.

Проведенные исследования показали, что термодинамическая несовместимость компонентов не является препятствием для создания эксплуатационно устойчивых композиций эластомер – регенерат. В зависимости от типа добавляемого к регенерату каучука устойчивое сосуществование двух фаз наблюдается при содержании каучука 30–35 мас. %.

**Ключевые слова:** регенерат, бинарная система, дисперсия, метастабильное состояние.

**R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk**  
Belarusian State Technological University

### **STUDY COMPATIBILITY COMPONENTS IN THE COMPOSITION ELASTOMER – REGENERATOR**

The estimation of thermodynamic stability on the basis of model systems of regenerate-rubber for the selection of mixing conditions. Based on the theory of Flory – Haggins solutions, the thermodynamic parameter of the interaction of  $\chi_{1,2}$  and  $\Delta G_m$  of the free mixing energy was calculated, which was 0.25 and 1.2 for the regenerate – SRI-3 and regenerate – SRS-30-ARCM-15 systems, respectively.

The concentration dependences of the free mixing energy for the compositions have been studied: regenerate – rubber SRI-3 and regenerate – rubber SRS-30-ARCM-15. It has been found that the maximum stability of the composition has a 25% rubber content in the regenerate – SRI-3 composition and 26% in the composition regenerate – SRS-30-ARCM-15.

It was found that the concentration changes for the compositions studied are similar in character. But the change in  $\Delta G_m$  in the regenerate system – SRS-30-ARCM-15 is almost 2.0–2.5 times higher than in the regenerate system – SRI-3. This is probably due, on the one hand, to the fact that the estimated change refers to the molar volume  $V_r$ , whose value for the composition of regenerate – SRS-30-ARCM-15 is considerably larger than the conventional molar volume for the regenerate – SRI-3 composition.

The conducted researches have shown that the thermodynamic incompatibility of the components is not an obstacle to the creation of operationally stable elastomer – regenerate compositions. Depending on the type of rubber added to the regenerate, the stable coexistence of the two phases is observed when the rubber content is 30–35% by weight.

**Key words:** regenerate, binary system, dispersion, metastable state.

**Введение.** Интенсивное развитие современной техники требует создания новых полимерных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, получаемых по доступным технологиям и с низкой стоимостью. В этом отношении значительный интерес пред-

ставляют эластомерные материалы с использованием вторичного сырья. Данные работы выполняются интенсивно, но, несмотря на их значительное количество, их результаты являются разрозненными и не обобщенными. Не разработаны критерии технологических процессов,

которые бы обеспечивали получение таких материалов, а в дальнейшем изделий на их основе.

В качестве вторичного материала перспективен регенерат, который представляет собой пластичный материал, способный подвергаться технологической обработке и вулканизоваться при введении в него вулканизирующих агентов. Применение регенерата в эластомерных материалах позволяет ускорить процесс смешения, повысить скорость вулканизации. Материалы с его использованием отличаются более высоким сопротивлением старению, однако при этом ухудшаются пластоэластические и физико-механические свойства материалов [1].

В этой связи работа, посвященная созданию композиций эластомер – регенерат, является актуальной и целесообразной.

**Основная часть.** Система эластомер – регенерат представляет собой дисперсную систему типа «полимер в полимере». Однако до настоящего времени, несмотря на многочисленные исследования, единых представлений об оптимальной их надмолекулярной структуре не создано. Хотя установлено, что механические свойства дисперсных систем этого типа зависят от следующих параметров:

- от соотношения объемов дисперсной фазы и дисперсионной среды (каучук);
- природы дисперсной фазы и каучука;
- размера и формы частиц дисперсной фазы;
- способности к образованию межфазных слоев и от их структуры, т. е. от интенсивности взаимодействия компонентов полимеров на границе раздела фаз.

Существует множество теорий, описывающих процесс образования полимерных смесей, однако единой теории до сих пор не создано.

Так, С. С. Воюцкий [2] предложил теорию, согласно которой на границе раздела соприкасающихся поверхностей двух полимеров происходит диффузия их макромолекул, в результате чего граница оказывается размытой, и образуется переходный слой, в котором имеются макромолекулы обоих полимеров. Это понятно, если полимеры термодинамически совместимы. Но размытость границы наблюдается и для несовместимых полимеров.

В. Н. Кулезнев [3, 4] предположил, что вокруг частиц дисперсной фазы в двухфазной системе полимер – полимер образуются переходные слои. Они формируются в результате взаимной растворимости сегментов, это так называемая сегментальная растворимость. Данные

представления теоретически обосновывали Каммер, Мейер, Гельфанд [5–8]. Это позволило вычислить толщину межфазного слоя:

$$\delta = \frac{(\sigma_2 - \sigma_{1,2})V_{20}^s}{RT \frac{r_2}{r_1} \phi_1^s}, \quad (1)$$

где  $\sigma_2$  – поверхностное натяжение одного из полимеров;  $\sigma_{1,2}$  – межфазное натяжение;  $V_{20}^s$  – мольный объем сегмента;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К;  $r_2, r_1$  – степень полимеризации каждого полимера;  $\phi_1^s$  – объемная доля компонента 1 в межфазном слое.

Ю. С. Липатов [9, 10] предположил, что промежуточные слои в системах полимер – полимер образуются согласно адсорбционной теории адгезии. Даже несовместимые полимеры часто имеют сродство между сегментами их макромолекул, поэтому адсорбция макромолекул полимера дисперсионной среды на частицах дисперсной фазы всегда возможна.

Таким образом, большинство полимерных смесей представляют собой двухфазные системы с переходным слоем сложного строения на межфазной границе раздела. Но представления о структуре граничных слоев непрерывно меняются.

С целью оценки совместимости полимеров в бинарных системах нами была рассчитана свободная энергия системы по уравнению [11]:

$$\Delta G_{\text{см}} = RTV \left( \frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2} + \chi_{1,2} \phi_1 \phi_2 \right), \quad (2)$$

где  $V, V_1, V_2$  – мольные объемы смеси и каждого компонента соответственно;  $\phi_1, \phi_2$  – объемные доли смешиваемых полимеров;  $\chi_{1,2}$  – параметр взаимодействия между компонентами полимер – полимер, равный

$$\chi_{1,2} = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (3)$$

где  $V_r$  – сравнительный объем, м<sup>3</sup>/моль;  $\delta_1, \delta_2$  – параметры растворимости компонентов смеси (по Гильдебрандту) [12].

Нами проведена оценка термодинамической устойчивости на основе модельных систем регенерат – каучук для оптимизации процесса смешения. На основании теории растворов Флори – Хаггинса [11, 13, 14] выполнены расчеты  $\Delta G_{\text{см}}$  свободной энергии смешения

и термодинамического параметра взаимодействия  $\chi_{1,2}$ , который составил 0,25 и 1,2 для систем регенерат – каучук СКИ-3 и регенерат – каучук СКС-30-АРКМ-15 соответственно.

Известно, что проявление термодинамической совместимости возможно только в случае  $\chi \rightarrow 0$ .

Но результаты расчета свободной энергии смешения при температуре смешения говорят об обратном. Полимерные компоненты могут быть смешаны в различных условиях и при заданном соотношении объемов фаз. При этом либо один полимер, либо другой может образовывать непрерывную среду, механические свойства которой и определяют свойства системы в целом.

На рис. 1 и 2 приведены концентрационные зависимости свободной энергии смешения для композиций: регенерат – каучук СКИ-3 и регенерат – каучук СКС-30-АРКМ-15.

Такой вид зависимости, согласно представлениям В. Н. Кулезнева и Ю. С. Липатова [2, 3, 8, 9], является геометрической интерпретацией условия эксплуатационной устойчивости системы совмещенных полимеров.

Максимальной устойчивостью композиция обладает при содержании каучука 25% в композиции регенерат – СКИ-3 и 26% в композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15 (точка *A*).

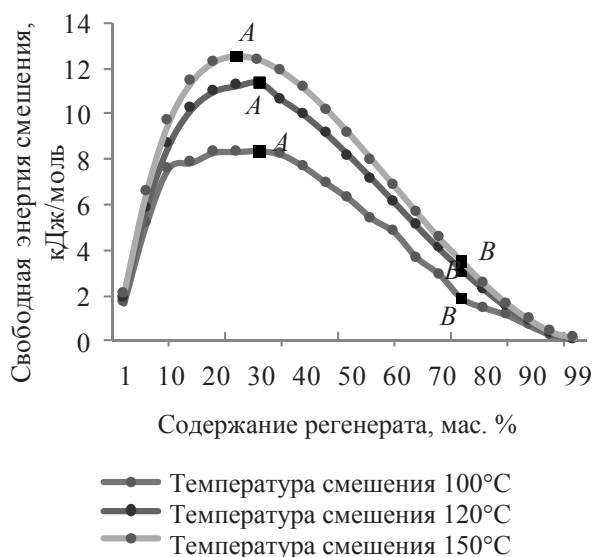


Рис. 1. Концентрационное изменение свободной энергии смешения для системы регенерат – СКИ-3

Но именно в точке *A* появляются первые признаки перехода системы в метастабильное состояние, предшествующее расслоению. Система в пределах концентраций, соответ-

ствующих отрезку *AB*, вероятно, характеризуется устойчивым сочетанием двух фаз, обладающих эксплуатационной совместимостью с образованием прочных переходных слоев, что соответствует содержанию каучука ~30–35 мас. %.

Концентрационные изменения для изученных композиций по характеру близки. Но изменение  $\Delta G_{см}$  в системе регенерат – СКС-30-АРКМ-15 почти в 2–2,5 раза больше, чем в системе регенерат – СКИ-3.

Вероятно, это связано с тем, что расчетное изменение относится к молярному объему  $V_r$ , величина которого для композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15 значительно больше условного молярного объема для композиции регенерат – СКИ-3.

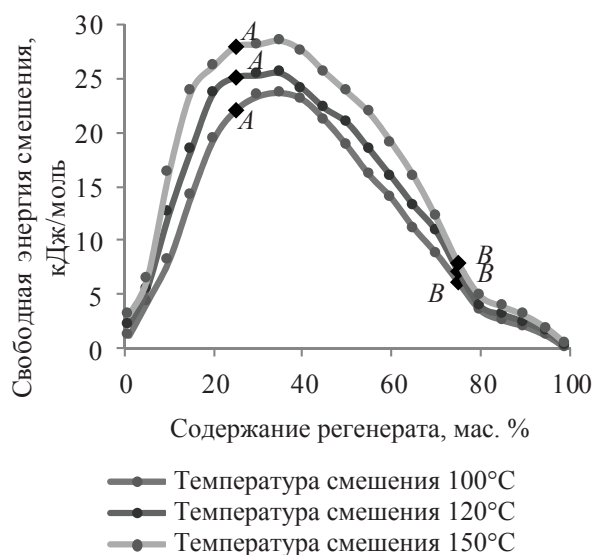


Рис. 2. Концентрационное изменение свободной энергии смешения для системы регенерат – СКС-30-АРКМ-15

Но основная причина значительного возрастания величины  $\Delta G_{см}$  для композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15 по сравнению с системой регенерат – СКИ-3, видимо, обусловлена также повышенным теплообразованием и большим расходом энергии при смешении, что объясняется межмолекулярным взаимодействием молекулярных цепей.

**Закключение.** Проведенные исследования показали, что термодинамическая несовместимость компонентов не является препятствием для создания эксплуатационно устойчивых композиций эластомер – регенерат.

В зависимости от типа добавляемого к регенерату каучука устойчивое сосуществование двух фаз наблюдается при содержании каучука ~30–35 мас. %.

## Литература

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Эксим, 2000. 288 с.
2. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия полимеров. М.: Ростехиздат, 1964. 244 с.
3. Многокомпонентные полимерные системы / под ред. А. Я. Малкина, В. Н. Кулезнева. М.: Химия, 1974. 314 с.
4. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Догадкин Б. А. Взаимная растворимость и самопроизвольное эмульгирование компонентов в системе полимер – растворитель // Коллоидный журнал. 1969. Т. 31, № 6. С. 853–859.
5. Helfand E. Theory of inhomogeneous polymers: Solutions for the interfaces of the lattice model // *Macromolecules*. 1976. Vol. 9, no. 3. P. 307–310.
6. Meier D. D. Theory of block copolymers. Domain formation in A – B block – copolymers // *Polym. Sci. C*. 1969. No. 26. P. 81–98.
7. Kammer H. W. Surface and interfacial tension of polymer melts thermodynamic theory of the interface between immiscible polymers // *J. Phys. Chem.* 1977. Vol. 258, no. 6. P. 1149–1161.
8. Kammer H. W. Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen // *Faserforsch. und Textil techn.* 1978. Vol. 29, no. 7. P. 459–466.
9. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В. К вопросу о структуре переходного слоя в смесях полимеров // Докл. АН УССР. 1976. Т. 37, № 3. С. 481–486.
10. Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Лебедев Е. В. О структуре переходного слоя в смесях полимеров // Коллоидный журнал. 1975. Т. 37, № 3. С. 481–486.
11. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
12. Энциклопедия полимеров. В 4 т. Т. 1 / редкол.: В. А. Каргин [и др.]. М.: Советская энциклопедия, 1972. 244 с.
13. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 303 с.
14. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем / под ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1986. 386 с.

## References

1. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Eksim Publ., 2000. 288 p.
2. Voyutskiy S. S. *Autogeziya i adgeziya polimerov* [Autohesion and adhesion of polymers]. Moscow, Rostekhizdat Publ., 1964. 244 p.
3. *Mnogokomponentnyye polimernyye sistemy* [Multicomponent polymer systems]. Edited by A. Ya. Mal'kin, V. N. Kuleznev. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 314 p.
4. Kuleznev V. N., Krokhina L. S., Dogadkin B. A. Mutual solubility and spontaneous emulsification of components in the polymer – solvent system. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 1969, vol. 31, no. 6, pp. 853–859 (In Russian).
5. Helfand E. Theory of inhomogeneous polymers: Solutions for the interfaces of the lattice model. *Macromolecules*, 1976, vol. 9, no. 3, pp. 307–310.
6. Meier D. D. Theory of block copolymers. Domain formation in A – B block – copolymers. *Polym. Sci. C*, 1969, no. 26, pp. 81–98.
7. Kammer H. W. Surface and interfacial tension of polymer melts thermodynamic theory of the interface between immiscible polymers. *J. Phys. Chem.*, 1977, vol. 258, no. 6, pp. 1149–1161.
8. Kammer H. W. Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen. *Faserforsch. und Textil techn.*, 1978, vol. 29, no. 7, pp. 459–466.
9. Lipatov Yu. S., Lebedev E. V. On the structure of the transition layer in polymer mixtures. *Doklady AN USSR* [Reports of the Academy of sciences of the USSR], 1976, vol. 37, no. 3, pp. 481–486 (In Russian).
10. Lipatov Yu. S., Bezruk L. I., Lebedev E. V. On the structure of the transition layer in polymer mixtures. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 1975, vol. 37, no. 3, pp. 481–486 (In Russian).
11. Lipatov Yu. S. *Mezhfaznyye yavleniya v polimerakh* [Interphase phenomena in polymers]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1980. 260 p.
12. *Entsiklopediya polimerov. V 4 tomakh. Tom 1* [Encyclopedia of polymers. In 4 vol. Vol. 1]. Edited by V. A. Kargin [et al.]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1972. 244 p.
13. Kuleznev V. N. *Smesi polimerov* [Mixtures of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 303 p.
14. *Fiziko-khimiya mnogokomponentnykh polimernykh sistem* [Physicochemistry of multicomponent polymer systems]. Edited by Yu. S. Lipatov. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986. 386 p.

### Информация об авторах

**Долинская Раиса Моисеевна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: [raisa\\_dolinskaya@mail.ru](mailto:raisa_dolinskaya@mail.ru)

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: [tnsippm@belstu.by](mailto:tnsippm@belstu.by)

### Information about the authors

**Dolinskaya Raisa Moiseevna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [raisa\\_dolinskaya@mail.ru](mailto:raisa_dolinskaya@mail.ru)

**Prokopchuk Nikolay Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [tnsippm@belstu.by](mailto:tnsippm@belstu.by)

*Поступила 28.04.2017*