

УДК 541.64:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДА В СИСТЕМЕ НАТУРАЛЬНЫЙ
КАУЧУК — ОКТАДЕКАН**

Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М.,
Санчес А., Бакеев Н. Ф.

Исследованы кривые плавления систем НК — *n*-октадекан методом ДСК в широком диапазоне составов. Такие системы при кристаллизации *n*-октадекана претерпевают распад на две фазы с различными составами и соответствующими им двумя температурами плавления. Фазовый распад идет во времени и обусловлен запасенной упругой силой в сшитой фракции НК.

Исследование процессов кристаллизации низкомолекулярных веществ, содержащих растворенные полимеры, представляет интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, такие данные дают возможность получить диаграммы состояния полимер — низкомолекулярное вещество, которые необходимо знать для обоснованного подхода к пластификации полимеров [1, 2]. Во-вторых, позволяют получить информацию о структуре растворенного полимера [3—5]. В-третьих, эти исследования дают возможность провести экспериментальную проверку ряда соотношений [6], полученных теоретически для предсказания термодинамических свойств растворов полимеров. В настоящей работе проведено калориметрическое исследование растворов НК в нормальном низкомолекулярном углеводороде *n*-октадекане (ОД).

В работе использовали пластицированный НК, приготовленный из каучука типа смокед-шилт, и синтетический каучук СКИ-3. Пластикацию НК проводили в резиносмесителях РВД-180 при 150° в течение 4,5 мин (скорость вращения роторов 30 об/мин). Каучук затем вальцевали в течение 8 мин и повторно обрабатывали в резиносмесителе еще 3,5 мин; после повторного вальцевания пластиичность НК составляла 0,35—0,44.

Смеси НК и СКИ-3 с ОД готовили, помещая образцы полимера в насыщенный раствор ОД в гептане. После образования гомогенного раствора гептан удаляли испарением. Смесь дополнительном гомогенизировали при 50° (выше температуры плавления ОД) в течение 6 ч. Затем образцы охлаждали ниже температуры кристаллизации ОД. Образцы хранили при комнатной температуре.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе 1090 фирмы «Дюпон» с ДСК марки 910. Скорость нагревания 10 град/мин.

Разбавленные растворы НК в толуоле и гептане исследовали методом неупругого рассеяния света на гониометре SP-81 фирмы ALV, угол 90°, длина волны 633 нм. Отделение микрогеля от раствора НК проводили на preparative ультрацентрифуге фирмы «Вескман» при скорости 40 000 об/мин.

На рис. 1 (кривая 1) представлена зависимость температуры плавления ОД от объемной доли НК. Хорошо видно, что по мере увеличения концентрации полимера температура плавления постепенно снижается. На этом же рисунке (кривая 2) представлена зависимость понижения температуры плавления ОД от объемной доли НК; эта зависимость следует из теории Флори [6]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_0} = - \frac{R}{\Delta H} [\ln(1 - \varphi_{\text{п}}) + (1 - N^{-1}) \varphi_{\text{п}} + \chi \varphi_{\text{п}}^2], \quad (1)$$

где T_0 — температура плавления растворителя в свободном состоянии, R — газовая постоянная, ΔH — теплота плавления растворителя, N — степень

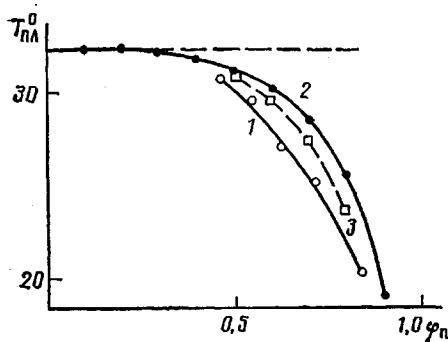


Рис. 1

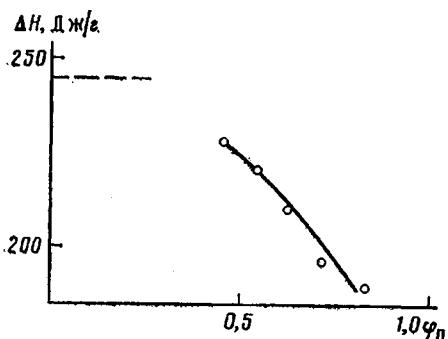


Рис. 2

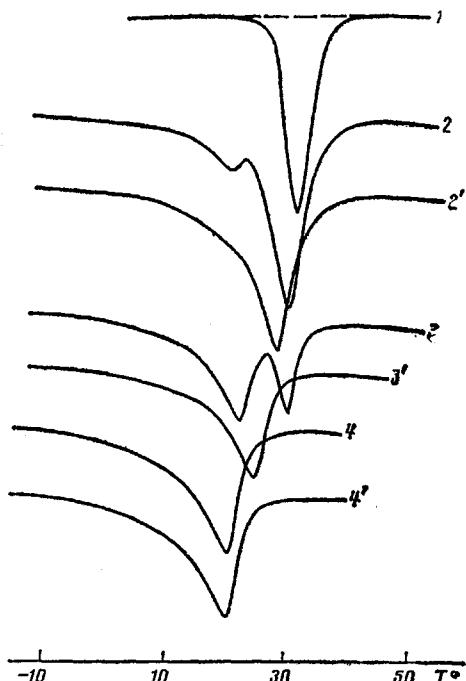


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $T_{\text{пл}}$ ОД от состава для систем НК – ОД. 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчетная, 3 – расчетная кривая, полученная с учетом изменения теплоты плавления ОД. Штриховая линия – $T_{\text{пл}}$ чистого ОД

Рис. 2. Зависимость теплоты плавления ОД от состава смеси. Штриховая линия – $\Delta H_{\text{пл}}$ чистого ОД

Рис. 3. Калориметрические кривые плавления чистого ОД (1), а также систем НК – ОД с $[\text{ОД}] = 68$ (2, 2'), 33 (3, 3') и 16 вес. % (4, 4') при первом (2–4) и повторном плавлении (2'–4')

полимеризации, φ_p – объемная доля полимера, χ – параметр взаимодействия, равный в данном случае 0,43 [7].

Как следует из рис. 1, теоретическая кривая заметно отличается от экспериментальной зависимости $T_{\text{пл}}$ ОД от состава. Во всей области составов системы НК – ОД экспериментально определенные значения $T_{\text{пл}}$ оказываются ниже, чем соответствующие величины, определенные по формуле (1). Анализ экспериментальных данных показывает, что подстановка в уравнение (1) теплоты плавления чистого ОД (61,3 кДж/моль) некорректна. Оказывается, что теплота плавления (рис. 2) также существенно зависит от состава системы и понижается от 61,3 (чистый ОД) до 48,2 кДж/моль (система с наибольшей концентрацией НК).

Учет экспериментально определенных значений ΔH позволяет достичь лучшего соответствия теории и эксперимента (рис. 1, кривая 3). Причиной столь сильной зависимости ΔH от состава могут быть два обстоятельства, которые не учитываются теорией Флори. Во-первых, этот эффект может быть связан с известной зависимостью ΔH от размеров кристаллитов [8]. В данном случае увеличение дисперсности кристаллической фазы, которое неизбежно должно происходить с увеличением концентрации полимера в системе, увеличивает поверхность кристаллической фазы ОД.

Во-вторых, резкое охлаждение раствора полимера, сопровождающееся его фазовым распадом и последующей кристаллизацией низкомолекулярного компонента, может происходить таким образом, что часть ОД (например, по кинетическим причинам или из-за наличия каких-либо сте-

рических препятствий в структуре полимера) не может закристаллизоваться и останется в фазе НК в молекулярно-дисперсном состоянии. Иными словами, часть вещества не примет участия в процессе кристаллизации, что также должно привести к уменьшению интегральной теплоты плавления.

Очевидно, что как первый, так и второй факторы должны в наибольшей степени проявляться в области промежуточных и высоких содержаний НК в системе, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2).

Существование зависимости ΔH от состава не исчерпывает специфические особенности системы НК — ОД. Оказывается, что такие растворы, охлажденные до комнатной температуры, т. е. ниже температуры плавления чистого ОД, оказываются весьма нестабильными.

На рис. 3 представлены калориметрические кривые плавления трех растворов НК в ОД. Хорошо видно, что процесс плавления в такой казалось бы хорошо изученной системе, как НК — углеводород, носит достаточно сложный характер и существенно зависит не только от состава компонентов, но и от времени, прошедшего после приготовления раствора.

Действительно, когда чистый ОД имеет хорошо выраженный пик плавления при $32,3^\circ$, плавление ОД в присутствии НК имеет свои особенности. Во-первых, как видно из рис. 3, добавление НК приводит к появлению двух пиков плавления — высоко- и низкотемпературного. Во-вторых, эти два пика наблюдаются только в том случае, если приготовленный раствор НК перед испытанием не менее 6 сут хранился при комнатной температуре. В том же случае, если испытывают, как было показано выше, свежеприготовленный раствор или (что то же) проводят переплавку, т. е. сразу после первого цикла плавления образец охлаждают в ячейке калориметра и испытывают снова, то двух пиков не наблюдается. В этом случае виден один пик плавления ОД, но температура его занимает промежуточное положение между двумя пиками, характерными для первого цикла плавления (рис. 1).

В-третьих, при уменьшении концентрации ОД в системе происходит взаимная «перекачка» двух пиков. Иными словами, хотя в большинстве случаев разделить низкотемпературный и высокотемпературный пики не удается, из сравнения кривых плавления 2 и 3 хорошо видно, что относительная площадь высокотемпературного пика падает, а низкотемпературного возрастает при уменьшении концентрации ОД в системе. Более того, при малых концентрациях ОД ($<20\%$) вновь наблюдается один, но уже низкотемпературный пик плавления, воспроизводящийся при переплавках.

Более наглядно приведенные данные можно представить, как и ранее, в координатах $T_{\text{пл}} - \text{состав}$ (рис. 4). На этом рисунке нанесены три ветви. Одна дает зависимость $T_{\text{пл}}$ от состава при нагревании свежеприготовленных образцов (кривая 1). Эта ветвь отвечает зависимости $T_{\text{пл}}$ от истинного состава. Две другие ветви (кривые 2 и 3) соответствуют низко- и высокотемпературным пикам плавления, проявляющимся только после выдержки системы во времени. Естественно предположить, что эти две ветви связаны с идущим во времени фазовым распадом и, следовательно, относятся к двум фазам различного состава. Однако поскольку эти составы неизвестны, пики на рис. 4 отнесены к той общей концентрации раствора, которая была задана при его приготовлении.

Возникает вопрос о механизме обнаруженных явлений. Существование двух температур плавления позволяет предположить неоднородность структуры исходного НК. В связи с этим были исследованы его разбавленные растворы в толуоле и гептане методом светорассеяния. Оказалось, что такие растворы не являются истинными растворами линейного НК. Часть полимера присутствует в растворе в виде набухших микрогеликов размером 2–3 мкм. Отделение этих геликов с помощью ультрацентрифугирования от несшитой фракции НК позволило приблизительно оценить, что их содержание составляет 25–30% от веса НК. Возникновение таких частиц связывают [9] с процессом пластикации НК, который обычно проводят для облегчения его формования. При пластикации происходит

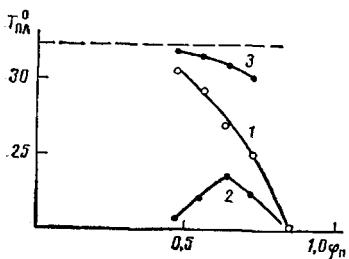


Рис. 4

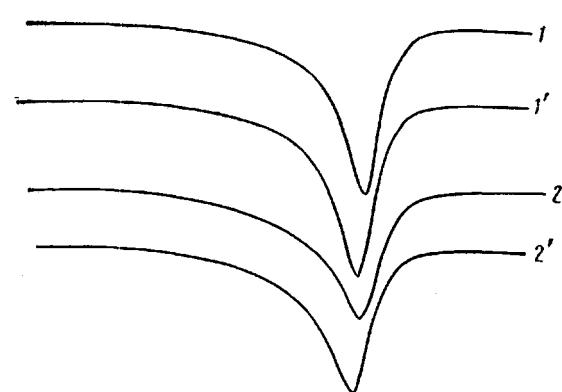


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость температуры плавления ОД от состава системы НК – ОД для свежеприготовленного образца (1) и для образцов, выдержанных во времени (2, 3)

Рис. 5. Калориметрические кривые первичного (1–3) и повторного плавления ОД (1'–3') в системе СКИ-3 – ОД при [ОД] = 64 (1, 1'), 45 (2, 2') и 15 вес.% (3, 3')

Рис. 6. Зависимость $T_{\text{пл}}$ ОД от состава для систем СКИ-3 – ОД. Штриховая линия – $T_{\text{пл}}$ чистого ОД

не только разрыв наиболее длинных макромолекул, но и частичное сшивание НК.

Очевидно, что присутствие сшитой фракции обуславливает приведенные выше особенности теплофизических свойств растворов НК в ОД. В процессе приготовления таких систем навеску НК растворяют в расплаве ОД при 50°. В этих условиях несшитая фракция полностью переходит в раствор, тогда как сшитые частицы способны, видимо, к большому, но ограниченному набуханию. Таким образом, уже в растворе закладывается структурная неоднородность указанной системы.

При резком охлаждении весь раствор кристаллизуется как единое целое, зависимость $T_{\text{пл}}$ от состава имеет форму, качественно соответствующую известному соотношению Флори (рис. 1), но имеющую отличия, подробно обсужденные выше.

Однако закристаллизованная таким образом система оказывается существенно неравновесной. Дело в том, что нормальные углеводороды плохо совместимы с НК ниже их температуры плавления [7], в связи с чем при охлаждении растворов происходит фазовый распад. В случае же сшитой фракции НК при охлаждении раствора ниже его температуры кристаллизации реализуются условия, способствующие дополнительному фазовому разделению. Сшитый НК в набухшем состоянии является фактически трехмерно деформированным материалом, а возникающая в нем энтропийная сила уравновешена энтропийной силой смешения НК с растворителем – ОД. При охлаждении такой системы ниже температуры кристаллизации ОД часть его выделяется в твердую фазу в объеме сшитой фракции НК (в объеме геликов), понижая концентрацию растворенного ОД в фазе НК. Однако, поскольку фазовый распад происходит непосредственно в структуре сшитого НК (*in situ*), выделяющиеся кристаллы заполняют его объем и препятствуют контракции каучуковой фазы. В ре-

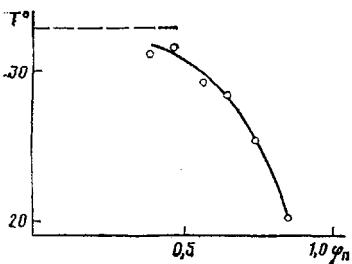


Рис. 6

зультате этого, хотя истинная степень набухания НК в геликах изменилась, их объем остался почти таким же, как и при более высокой температуре в истинно набухшем состоянии. Следовательно, энтропийная сила объемно деформированного каучука оказывается некомпенсированной энтропийным давлением набухания. Выделившийся в отдельную фазу деформированный каучук начинает оказывать давление на образовавшиеся кристаллиты ОД.

Итак, в первый момент времени после кристаллизации ОД в объеме НК в нем заморожены два различных состояния. Во-первых, молекулярно-дисперсный раствор, превратившийся в смесь кристаллитов ОД и набухшего НК и, во-вторых, набухшая спитая фаза НК, также содержащая кристаллиты ОД. В первый момент времени эта система ведет себя как однородная, понижающая температуру плавления низкотемпературного компонента в соответствии с теорией Флори, поскольку жидкий ОД «не знает» различий между спитым и неспитым НК.

Однако во времени из-за наличия нескомпенсированного энтропийного напряжения в спитой фазе НК начнется перераспределение ОД. Это перераспределение происходит путем миграции низкомолекулярного компонента из напряженной фазы в ненапряженную, т. е. неспитую. В результате этого процесса две фазы НК будут содержать различные количества ОД, а, следовательно, и иметь различные температуры плавления. Именно такую картину отражают рис. 3 и 4.

По мере снижения концентрации ОД в системе происходит два процесса: 1) концентрация ОД приближается к его равновесной концентрации в спитой фазе НК при комнатной температуре; 2) температура плавления ОД в НК понижается и постепенно приближается к комнатной, т. е. к температуре, при которой выдерживались образцы. Другими словами, при малых концентрациях ОД уже не кристаллизуется при комнатной температуре в фазе НК, а остается в растворенном состоянии.

Оба эти фактора приводят к подавлению изменения под действием механического напряжения концентрации ОД в спитом и неспитом компонентах НК. Действительно, в первом случае общее уменьшение набухания уменьшает соответствующую ему величину напряжения, действующего на кристаллиты. Во втором случае отсутствие при данной температуре кристаллов ОД в НК сохраняет скомпенсированность энтропийной силы деформированного НК энтропией его смещения с жидким растворителем. Естественно, что при этом в области низких концентраций ОД также наблюдается один пик плавления. Перераспределение теплот между высокотемпературным и низкотемпературным пиками отражает сложную эволюцию описанного выше процесса с изменением состава системы.

Если верен предложенный механизм наблюдаемого явления, то в линейном неспитом НК не должно наблюдаться описанного выше фазового распада. В этой связи нами была исследована система СКИ-3 – ОД. Дело в том, что условия синтеза СКИ таковы, что позволяют получить полимер с ММР, не требующим его пластикации. Данный полимер практически идентичен по химической природе НК, однако содержит значительно меньше гель-фракции [10]. Соответствующие кривые плавления ОД, содержащегося в указанной системе, представлены на рис. 5. Как следует из рисунка, эта система действительно в меньшей степени склонна к распаду на две фазы и стабильна во времени. Несмотря на то, что в отдельных случаях появляется низкотемпературное плечо, исчезающее при переплавке, для этой системы обнаруживается одна температура плавления. Это позволяет построить для нее фазовую диаграмму с одной ветвью (рис. 6). Сравнение рис. 4 и 6 показывает, что фазовые диаграммы для СКИ и свежеприготовленных образцов НК практически совпадают. Полученный результат подтверждает предложенное выше положение о том, что нестабильность систем НК – ОД во времени связана с наличием в составе НК спитой фракции и определяется релаксацией упругого напряжения, запасенного ею в процессе набухания.

Таким образом, анализ калориметрических данных растворов НК дает важную информацию о молекулярной структуре исходного полимера,

а также о структуре и свойствах высоконаполненных композитов, образующихся при кристаллизации низкомолекулярного компонента *in situ*.

Авторы выражают искреннюю признательность Л. И. Дащевскому за предоставленные образцы НК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. // Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. С. 74.
2. Головин В. А., Логмэнцев Ю. М., Ильин А. Б., Кондаков Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2300.
3. Oikawa H., Murakami K. // Polymer. 1984. V. 25. P. 225.
4. Oikawa H., Murakami K. // Intern. Rubber Conf. S. 1. Kyoto, 1985. P. 281.
5. Schröder E., Arndt K. F., Zander P., Schulze N. // JUPAC, Macro'83. Bucharest, 1983. Р. 257.
6. Flory P. J. // Principles of Polymer Chemistry. N. Y. 1953. P. 495, 541.
7. На С. Х., Томас А. Г. // Препринты междунар. конф. по каучуку и резине. Киев, 1978. Докл. А42.
8. Homma T., Shiibashi T. // Report on Progress in Polymer Physics in Japan. V. 23. 1980. P. 281.
9. Казале А., Портер Р. // Реакции полимеров под действием механических напряжений. Л.: 1983. С. 206.
10. Гречановский В. А., Иванова Л. С., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 889.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15.IV.1987

CALORIMETRIC STUDY OF HYDROCARBON MELTING IN THE NATURAL RUBBER — OCTADECANE SYSTEM

Volynskii A. L., Grokhovskaya T. Ye., Lukovkin G. M.,
Sanches A., Bakeev N. F.

Summary

The melting curves of the NR — *n*-octadecane systems have been studied by DSC method in the wide compositions range. After crystallization of *n*-octadecane such systems break down to two phases of different compositions and corresponding two melting points. The phase decay proceeds in time and is related with accumulated elastic force in the crosslinked fraction of NR.