

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
В СИСТЕМЕ СШИТЫЙ КАУЧУК–НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 1999 г. О. А. Серенко*, Т. Е. Гроховская**, А. Л. Волынский**, Н. Ф. Бакеев*

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 21.05.98 г.
Принята в печать 27.10.98 г.

Исследованы композиции различного состава на основе сшитого НК и линейного кристаллизующегося углеводорода. При охлаждении композиций с определенным содержанием углеводорода на термограммах наблюдали два пика кристаллизации растворителя. Показано, что различия в скоростях прохождения микросинерезиса и кристаллизации растворителя, а также зависимость скорости этих процессов от концентрации растворителя в объеме полимера приводят к появлению на термограммах охлаждения одного или двух пиков кристаллизации растворителя.

Наиболее полно состояние вопроса о процес- сах фазового разделения в системах полимер–низкомолекулярный растворитель рассмотрено в монографии [1]. В ней дана классификация таких систем и отмечено, что из всего разнообразия наименее изученной остается область тех температур существования систем полимер–растворитель, при которых начинается стеклование полимера или кристаллизация растворителя. Авторы работ [2–8] исследовали кристаллизацию растворителя для таких объектов как равновесно набухший вулканизат каучука–бензол. Основное внимание удалено проблеме концентрационной зависимости температуры кристаллизации растворителя в сшитом полимере [2–8]. Установлено, что в объеме равновесно набухшего сшитого каучука температура кристаллизации растворителя тем ниже, чем большее степень сшивания полимера, т.е. чем меньше растворителя содержится в объеме вулканизата. Минимальное содержание растворителя в объеме вулканизата в данных работах превышало ~160% содержания бензола.

Для исследования систем сшитый каучук–растворитель при небольших содержаниях растворителя в данной работе использован другой подход. Уменьшение концентрации растворителя в объеме полимера производили не увеличением степени сшивания каучука, а уменьшением времени набухания полимера. Это позволило исследовать

кристаллизацию и плавление растворителя в объеме вулканизата в широком диапазоне составов, включая малоизученную область с небольшим содержанием растворителя в объеме вулканизата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пленки сшитого НК толщиной 0.5 мм. Сшивающими агентами НК служили перекись дикумила, сера, тиурам Д. Условия вулканизации НК и методика определения M_c описаны в работе [9]. Величины M_c равны 14, 52 и 7 кг/моль для перекисного, серного и тиурамного вулканизатов.

В качестве низкомолекулярной добавки использовали *n*-октадекан, температура плавления которого 28.2°C. Для получения композиций сшитый каучук–углеводород, содержащих различные количества углеводорода, образцы вулканизатов помещали в расплав октадекана при 50°C и выдерживали разное время. Равновесное содержание углеводорода в объеме сшитого каучука достигалось через 3 ч. Набухшие образцы затем гомогенизировали в воздушном термостате в течение 1 ч при температуре набухания. Количество введенного углеводорода определялось весовым способом.

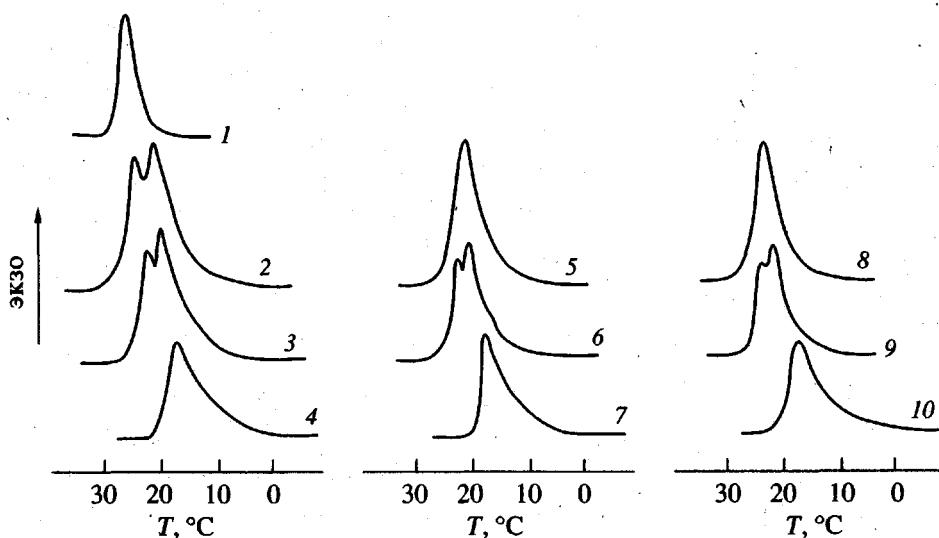


Рис. 1. Калориметрические кривые кристаллизации *n*-октадекана (1) и *n*-октадекана в матрице НК с разной степенью сшивания при различных составах композиции: $M_c = 7$ (2–4), 14 (5–7) и 52 кг/моль (8–10); $\Phi_k = 0.32$ (2), 0.46 (3), 0.72 (4), 0.25 (5), 0.46 (6), 0.77 (7), 0.15 (8), 0.50 (9) и 0.80 (10).

Кристаллизацию углеводорода в объеме вулканизата изучали методом ДСК на термоанализаторе TA 4 000 фирмы "Mettler". Температурный интервал кристаллизации +50...–30°C, скорость охлаждения 5 град/мин. Предварительно образец выдерживали в ячейке ДСК в течение 5 мин. После достижения –30°C образец нагревали с той же скоростью до 50°C. За температуру кристаллизации (плавления) принимали температуру экстремума на термограммах охлаждения (нагревания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены термограммы кристаллизации углеводорода в объемах вулканизатов с разными значениями M_c . Прежде всего, следует отметить появление перегиба на пике кристаллизации углеводорода при определенном составе композиции ($\Phi_k \sim 0.4$ –0.5), вне зависимости от величины M_c НК. Температура перегиба выше температуры пика кристаллизации и одинакова для всех трех исследуемых сшитых каучуков. При уменьшении содержания полимера в составе композиции ($\Phi_k < 0.4$ –0.5) на термограммах охлаждения наблюдали два пика кристаллизации растворителя для всех трех вулканизатов независимо от M_c . При достижении равновесного содержания углеводорода в НК с $M_c = 7$ кг/моль двойные пики сохраняются. В случае композиций с большими величинами M_c двойные пики вырождаются в один широкий пик кристаллизации. Заметим, что при исследовании методом ДСК кристаллизации растворителя в объемах систем вулканизат–бензол [8] двойных пиков кристаллизации нет.

Существование на термограммах охлаждения двух пиков кристаллизующихся веществ обычно связывают с образованием двух форм (видов) кристаллов [10]. При этом на термограммах плавления таких объектов наблюдаются два пика плавления. Для проверки этого предположения также были проведены исследования плавления систем НК–октадекан.

Если при определенном составе композиций кристаллизация октадекана проходит с появлением двух пиков (или перегиба) на термограммах охлаждения, то на термограммах плавления этих же композиций (после кристаллизации растворителя в объеме) имеется только один пик плавления.

Наличие одного пика плавления на термограммах нагревания закристаллизованного в объеме вулканизата растворителя позволяет сделать вывод, что появление двух пиков кристаллизации на термограммах охлаждения не связано с образованием кристаллов октадекана двух различных видов. Впрочем, об этом же свидетельствует один пик кристаллизации чистого углеводорода (рис. 1, термограмма 1). Можно предположить, что появление двух пиков кристаллизации октадекана на термограммах вызвано или особенностями фазового распада, проходящего в объеме сшитого каучука при понижении температуры, или с неоднородным распределением растворителя в объеме сшитого каучука, вызванного структурной гетерогенностью сшитого полимера [11].

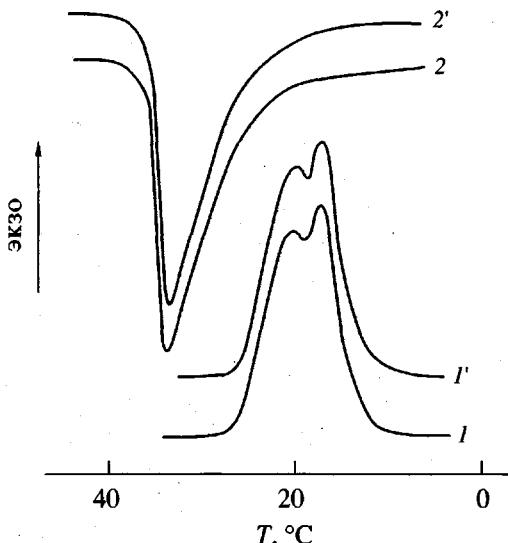


Рис. 2. Калориметрические кривые первичной (1) и повторной (1') кристаллизации, а также первичного (2) и повторного (2') плавления н-октадекана в матрице НК ($M_c = 14$ кг/моль) при $\phi_k = 0.32$.

Попробуем объяснить полученные экспериментальные данные с позиции структуры сшитого каучука. Известно, что реальные вулканизаты имеют гетерогенную структуру и неоднородное распределение длины цепей между узлами сшивок.

Предположим, что в набухшем вулканизате растворитель распределяется между структурными областями, имеющими преимущественно разные степени сшивания, и отнесем два пика кристаллизации на термограмме этой системы к распределению углеводорода в областях, степени сшивания которых преимущественно различны. Соответственно, можно предположить наличие двух максимумов на кривой распределения средних ММ между узлами сшивок. При достижении -30°C в композиции происходит разделение на фазы чистого каучука и углеводорода [12]. При последующем нагревании до 50°C (условия получения термограмм) наблюдается один пик плавления. Отсюда можно заключить, что при плавлении углеводород, находящийся в кристаллической фазе, "не чувствует", в какой структурной области он находился первоначально (до кристаллизации). По окончании нагревания расплавленный в объеме каучука растворитель снова перераспределяется между областями с разной степенью сшивания, но распределение, вероятно, отличается от исходного. Это связано с тем, что в ходе первичной кристаллизации нарушается начальное распределение растворителя по объему образца, которое до-

стигалось длительной гомогенизацией набухшего образца в условиях калориметрических экспериментов.

Если выдвигаемое предположение о происхождении двух пиков кристаллизации на термограмме охлаждения действительно связано с наличием в вулканизованном каучуке областей сшивания с двумя преимущественными значениями M_c , то термограмма вторичной кристаллизации того же образца (охлаждение без дополнительной выдержки при 50°C в ячейке ДСК), должна отличаться от термограммы кристаллизации, полученной при первом охлаждении.

Для проверки данного предположения были получены термограммы первичной кристаллизации и плавления образца равновесно набухшего вулканизата НК, затем сняты термограммы его вторичной кристаллизации (после достижения 50°C без дополнительной выдержки при этой температуре проводили охлаждение до -30°C с указанной скоростью) и вторичного плавления. Представленные на рис. 2 результаты демонстрируют полное соответствие термограмм кристаллизации и термограмм плавления. Совпадение температур и формы пиков кристаллизации на термограммах охлаждения образца вулканизата НК, содержащего равновесное количество октадекана, свидетельствует о том, что наблюдаемые пики связаны только с особенностями фазового разделения системы сшитый каучук–кристаллизующийся растворитель и не связаны с гетерогенной структурой каучуковой матрицы этой композиции.

Авторы работы [2], исследуя равновесно набухшие в бензоле сшитые НК, предложили схему фазового распада таких систем, вызванного охлаждением и кристаллизацией растворителя, назвав ее микросинерезисом θ -типа. Согласно предложенной схеме, при понижении температуры в объеме набухшего вулканизата образуются и существуют две концентрационные микрообласти растворителя, диспергированные в объеме полимера – микрообласть, обогащенная растворителем, и микрообласть, обогащенная полимером. Микросинерезис θ -типа проходит выше температуры кристаллизации растворителя. Как уже говорилось, авторы работы [8], также исследуя системы вулканизат НК–бензол (как и в работе [2]) не наблюдали двух пиков кристаллизации бензола на термограммах ДСК.

Рассмотрим результаты исследования системы сшитый НК–октадекан, используя предложенную в работе [2] схему фазового распада и рассуждая так же, как и авторы этой работы. На рис. 3 приведены температурные зависимости

равновесных степеней набухания (α) НК с разными значениями M_c в расплаве углеводорода. Как видно, при уменьшении температуры равновесная степень набухания вулканизатов НК уменьшается, что вызвано ухудшением качества растворителя [1]. Образование избыточного количества растворителя является основным условием прохождения фазового распада системы полимер-растворитель по схеме микросинерезиса θ -типа [2]. Избыточное количество растворителя, по мнению авторов [2], можно оценить, экстраполируя зависимость $\alpha(T)$ к температуре, при которой происходит фазовое разделение. Экстраполяция этой зависимости (рис. 3) к температуре кристаллизации растворителя, отмеченной штриховой линией, дает значения концентраций октадекана 280 ($\phi_k = 0.23$), 180 (0.32), 160% (0.35) для вулканизатов со значениями $M_c = 52, 14$ и 7 кг/моль соответственно. Концентрации, при которых наблюдаются двойные пики кристаллизации на термограммах охлаждения, равны $\phi_k \sim 0.4-0.5$. При этих составах при понижении температуры, согласно результатам работы [2], не будет образовываться требуемый для фазового разделения системы по типу микросинерезиса θ -типа избыток растворителя.

По мнению авторов настоящей работы, такой подход к оценке избыточного количества растворителя при температурах, близких к температурам кристаллизации растворителя, неправомерен. Согласно нашим результатам, полученным ранее [12], состав композиции, при котором октадекан совместим с НК при $20 \pm 3^\circ\text{C}$, соответствует $\phi_k \sim 0.77$ и значительно больше значений ϕ_k , оцененных методом экстраполяции. Следовательно, при охлаждении образцов с $\phi_k < 0.77$ должен образовываться избыток углеводорода. В этом случае выполняется условие, необходимое для прохождения микросинерезиса θ -типа. Основываясь на такой схеме фазового разделения, можно связать два пика кристаллизации октадекана с существованием в объеме каучука микрообластей, обогащенных растворителем (высокотемпературный пик на термограмме охлаждения) и микрообластей, обедненных растворителем (низкотемпературный пик).

Выдвигаемому условию подчиняются все исследованные нами композиции спицтого НК-октадекан. Вероятность появления двух пиков кристаллизации растворителя на термограммах охлаждения связана с количеством углеводорода, введенного в объем вулканизата. Возможно, требование образования избыточного количества растворителя в объеме системы является необходимым, но недостаточным условием прохожде-

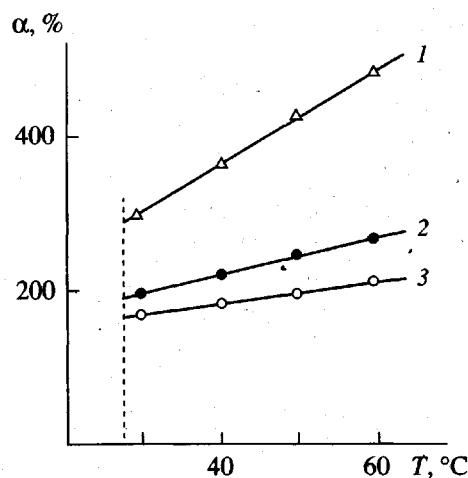


Рис. 3. Зависимость равновесной степени набухания спицтого НК в расплаве *n*-октадекана от температуры набухания: $M_c = 52$ (1), 14 (2) и 7 кг/моль (3).

ния фазового разделения по схеме микросинерезиса θ -типа. Согласно кинетической теории фазового разделения [13], условие достаточности определяется скоростью прохождения процесса. При понижении температуры система полимер-растворитель проходит две стадии. Первая – разделение по типу микросинерезиса θ -типа. Вторая – кристаллизация растворителя. Скорость каждой стадии зависит от концентрации растворителя в объеме полимера. Так, частота возникновения зародышей новой фазы зависит от работы образования критического зародыша, которая в свою очередь определяется величиной пересыщения системы полимер-растворитель. Чем выше концентрация растворителя в объеме полимера, тем большее степень пересыщения композиции и меньшая величина работы образования критического зародыша. Следовательно, увеличивается частота возникновения зародышей и скорость фазового процесса. Заметим, что при неизотермических условиях скорость каждой стадии зависит и от скорости охлаждения [13].

Возможно, что в области $0.5 < \phi_k < 0.77$ скорость первой стадии намного меньше скорости второй. При постоянном снижении температуры микросинерезис не успевает пройти в объеме системы, и на термограммах охлаждения наблюдается один пик кристаллизации растворителя. При $0.3 < \phi_k < 0.5$ скорость первой стадии увеличивается, и в объеме композиции при охлаждении происходит микросинерезис с образованием микрообластей с разным содержанием растворителя. Кристаллизация растворителя осуществляется в различных условиях и на термограммах появляются два пика

криSTALLизации. При $\phi_k < 0.3$ скорости двух стадий сопоставимы и, как результат, на термограммах охлаждения имеется один широкий пик кристаллизации.

Таким образом, при охлаждении система сшитый каучук–низкомолекулярный кристаллизующийся растворитель претерпевает фазовое разделение с образованием микрообластей, обогащенных и обедненных растворителем. Различия в скоростях прохождения микросинерезиса и кристаллизации растворителя, а также их зависимость от его концентрации в объеме полимера обусловливают появление на термограммах охлаждения одного или двух пиков кристаллизации растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Панков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
- Oikawa H., Murakami K. // J. Macromol. Sci. Phys. 1989. V. 28. № 2. P. 187.
- Oikawa H., Murakami K. // Polymer. 1984. V. 25. № 2. P. 225.
- Oikawa H., Murakami K. // Polymer. 1984. V. 25. № 8. P. 1117.
- Oikawa H., Murakami K. // Polymer. 1986. V. 27. № 9. P. 1563.
- Oikawa H., Murakami K. // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 393.
- Boonstra B., Heckman F.A., Taylor G. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 223.
- Honiball D., Huson M., McGill W. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1988. V. 26. № 12. P. 2413.
- Gibmeir H., Hummel K., Kerutt G. // Kautschuk u. Gummi. 1969. B. 22. № 10. S. 537.
- Вундерлих В. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
- Дозоров А.А., Черняк Н.Б., Поляк М.А., Захаров Н.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 3. С. 462.
- Гроховская Т.Е., Серенко О.А., Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 6. С. 1016.
- Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.

Phase Separation in a System Based on Cross-Linked Rubber and Low-Molecular-Mass Crystallizable Solvent

O. A. Serenko*, T. E. Grokhovskaya**, A. L. Volynskii**, and N. F. Bakeev*

* Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

** Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—Various compositions of cross-linked NR containing different amounts of a linear crystallizable hydrocarbon were studied. At a given content of hydrocarbon in the composition, the corresponding cooling thermograms show two peaks associated with the crystallization of the solvent. Different rates of solvent microsynthesis and crystallization, as well as the dependence of these rates on the solvent concentration in polymer bulk, lead to the appearance of one or two peaks of solvent crystallization in the corresponding cooling thermograms.