

УДК 541.64:536.7.547.458.82

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ-БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

© 1999 г. С. А. Вшивков, И. С. Тюкова, Е. В. Русинова, И. В. Зарудко

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

Поступила в редакцию 03.08.98 г.
Принята в печать 27.10.98 г.

Методами точек помутнения и статической сорбции паров растворителя определены фазовые диаграммы и энергии Гиббса смешения для систем нитрат целлюлозы–бутадиен-нитрильные каучуки с различным содержанием акрилонитрильных групп. Изученные системы обладают верхней критической температурой растворения, величина которой существенно понижается с увеличением доли полярных групп в каучуке. При этом область совместимости полимеров расширяется.

Фактором, определяющим стабильность систем полимер–полимер, является их термодинамическая совместимость, под которой понимают взаимную растворимость компонентов и наличие термодинамического средства между ними [1]. Совместимость оценивают, определяя фазовые диаграммы и параметры термодинамического средства между компонентами систем полимер–полимер [2]. Цель настоящей работы – определение фазовых диаграмм и свободной энергии смешения Гиббса НЦ с бутадиен-нитрильными каучуками (СКН), содержащими разное количество акрилонитрильных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленные полимеры НЦ (12.5–12.8% N) $M_n = 3 \times 10^5$ и СКН с содержанием акрилонитрильных групп 18, 26 или 40%; $M_n = 2 \times 10^5$.

Температуры фазового разделения $T_{\phi,p}$ смесей определяли методом точек помутнения [3]. Пленки смесей, запаянные в стеклянные ампулы, помещали в термостат, температуру которого изменяли со скоростью 0.4 град/мин. За $T_{\phi,p}$ принимали температуру просветления (помутнения) пленки при нагревании (охлаждении).

Пленки смесей готовили из растворов полимеров концентрации 33 кг/м³ в этилацетате, который является хорошим растворителем для обоих полимеров: $\chi_1 = 0.22$ для НЦ и $\chi_1 = 0.4$ для СКН [4]. Растворы наносили на тefлоновую подлож-

ку, растворитель испаряли при 298 К и давлении 1.4 кПа до постоянной массы. Толщина пленок, определенная с помощью оптиметра ИКВ-4, составляла ~0.15 мм.

Энергию Гиббса смешения полимеров Δg_x находили по методу [2]. Для этого определяли изотермы сорбции паров общего растворителя на индивидуальных компонентах и их смесях, используя весовой вариант метода со спиральными весами с чувствительностью 4×10^2 – 6×10^2 м/кг. Опыт проводили при 298 К и остаточном давлении воздуха 10^{-3} Па. Затем общепринятыми методами рассчитывали изменения химического потенциала этилацетата $\Delta \mu_1$ при сорбции его индивидуальными полимерами и смесями.

По уравнению Гиббса–Дюгема, используя метод приближенного интегрирования, определяли изменение химических потенциалов индивидуальных полимеров $\Delta \mu_2$ и их смесей. Среднюю энергию Гиббса смешения сорбата с полимерами и смесями получали по уравнению

$$\Delta g_m = \omega_1 \Delta \mu_1 + \omega_2 \Delta \mu_2,$$

где ω_1 и ω_2 – массовые доли растворителя полимера (или смеси полимеров) в образующемся при сорбции растворе. Участки кривых $\Delta g_m - \omega_2$, отвечающие разбавленным растворам, аппроксимировали прямыми, которые продолжали до пересечения с осью ординат при $\omega_2 = 1$ и получали значения энергии Гиббса смешения, отнесенные

к 1 г полимера ΔG_I и ΔG_{II} или к 1 г смеси ΔG_{III} . Полученные значения подставляли в соотношение

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II})$$

Здесь ω_1 и ω_2 – массовые доли полимеров в смеси, Δg_x – энергия Гиббса смешения полимеров друг с другом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены фазовые диаграммы систем НЦ–СКН-18, НЦ–СКН-26, НЦ–СКН-40. Видно, что система НЦ–СКН-18 является несовместимой в изученном диапазоне температур и составов. Системы НЦ–СКН-26 и НЦ–СКН-40 расслаиваются при охлаждении, т.е. обладают ВКТР. За величины критических температур растворения принимали средние значения температур максимумов пограничных кривых, полученных при нагревании и охлаждении. Значения ВКТР составили 353 К для смеси НЦ–СКН-26 и 283 К для системы НЦ–СКН-40. Таким образом, увеличение содержания акрилонитрила в сополимере приводит к улучшению его совместимости с НЦ, что проявляется в расширении области совместимости полимеров и понижении ВКТР. Рост числа полярных нитрильных групп в каучуке приводит к увеличению его полярности, этим и обусловлено улучшение взаимодействия СКН с полярным полимером НЦ.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными об энергии Гиббса смешения для этих систем, приведенными на рис. 3. Видно, что для системы НЦ–СКН-18 (кривая 1) практически во всем диапазоне составов кривая $\Delta g_x - \omega_2$ выпукла, т.е. $(\partial^2 \Delta g_x / \partial \omega_2^2)_{P,T} < 0$, что свидетельствует о несовместимости указанных полимеров [2].

Для системы НЦ–СКН-26 на пограничных кривых температуре 298 К отвечает массовая доля НЦ $\omega_{\text{НЦ}} \approx 0.2$ (рис. 2а), этой же концентрации НЦ в смеси отвечает минимум кривой $\Delta g_x - \omega_2$ (рис. 3, кривая 2). Для системы НЦ–СКН-40 кривая $\Delta g_x - \omega_2$ выпукла вниз, т.е. $(\partial^2 \Delta g_x / \partial \omega_2^2)_{P,T} > 0$; это указывает на термодинамическую совместимость полимеров во всем диапазоне составов. Действительно, ВКТР данной системы лежит ниже 298 К.

Таким образом, НЦ будучи несовместимым при комнатной температуре ни с ПБ, ни с ПАН [5], совместим с их сополимером, содержащим 40% акрилонитрильных групп. К аналогичному выводу пришли авторы [6] на основании исследования механических свойств тех же смесей.

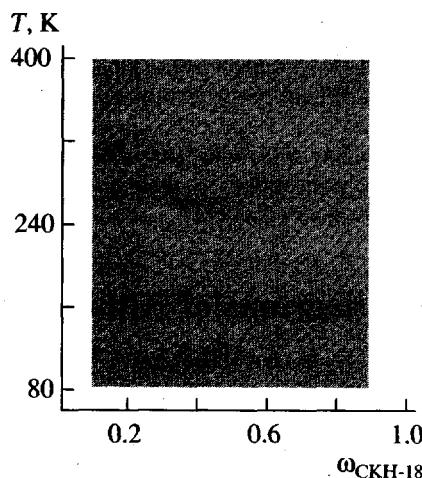


Рис. 1. Результаты исследования фазовых переходов в системе НЦ ($M_\eta = 3 \times 10^5$) – СКН-18 ($M_\eta = 2 \times 10^5$). Заштрихованная область отвечает гетерогенной системе.

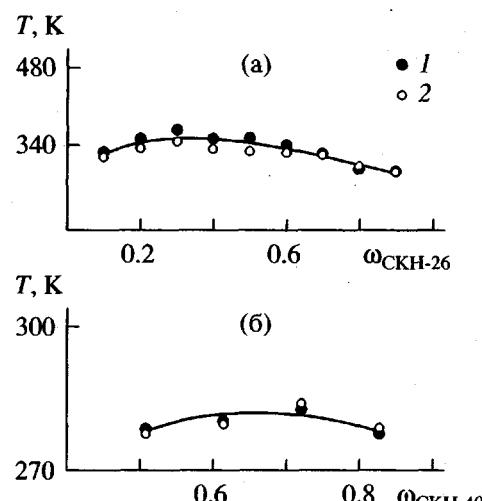


Рис. 2. Пограничные кривые систем НЦ ($M_\eta = 3 \times 10^5$) – СКН-26 ($M_\eta = 2 \times 10^5$) (а) и НЦ ($M_\eta = 3 \times 10^5$) – СКН-40 ($M_\eta = 2 \times 10^5$) (б), определенные при нагревании (1) и охлаждении (2).

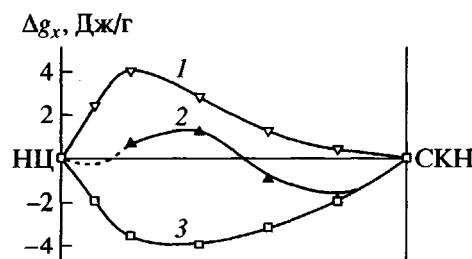


Рис. 3. Зависимость средней энергии Гиббса смешения НЦ ($M_\eta = 3 \times 10^5$) с каучуками СКН-18 ($M_\eta = 2 \times 10^5$) (1), СКН-26 ($M_\eta = 2 \times 10^5$) (2), СКН-40 ($M_\eta = 2 \times 10^5$) (3) от состава смесей при 298 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Екатеринбург: Уральский гос. ун-т, 1991.
4. Orwoll R.A. // Rubber Chem. and Technol. 1977. V. 50. P. 451.
5. Краузе С. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1984. Т. 2. С. 26.
6. Алексеенко В.И., Мишустин И.У., Вуюцкий С.С. // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. № 1. С. 3.

Phase Diagrams of Nitrocellulose–Butadiene–Acrylonitrile Rubber Systems

S. A. Vshivkov, I. S. Tyukova, E. V. Rusinova, and I. V. Zarudko

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—Phase diagrams for the systems composed of nitrocellulose and butadiene–nitrile rubbers with various content of acrylonitrile were obtained by the methods of cloud points and static sorption of solvent vapors. The systems studied are characterized by their UCST, whose value decreases significantly with an increase in the fraction of polar groups in the rubber. In this case, the range of polymer compatibility becomes wider.