

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 12, с. 2185–2189

УДК 541.64:536.7:532.73

### ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ И РАСТВОРОВ ИЗОПРЕНОВОГО И БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКОВ<sup>1</sup>

© 2001 г. С. А. Вшивков, Л. В. Адамова, Е. В. Русинова, А. А. Гурьев, Е. В. Севенард

Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 25.12.2000 г.  
Принята в печать 07.05.2001 г.

Методами точек помутнения, рефрактометрическим и статической интервальной сорбции изучена термодинамическая совместимость изопренового (СКИ) и бутадиенового (СКД) каучуков в растворах и смесях в широком диапазоне температур. Обнаружено, что для системы СКИ-3–СКД верхняя критическая температура растворения равна 353 К. Растворы СКИ-3 и СКД в смешанном растворителе толуол : этилацетат (1 : 4) расслаиваются как при нагревании, так и при охлаждении. Обнаружено, что рассчитанные параметры взаимодействия каучуков больше их критических значений, что свидетельствует о несовместимости данных полимеров в смесях (при  $T < 353$  К) и в растворах (при  $T < 305$  и  $T > 433$  К).

При переработке и эксплуатации многокомпонентных полимерных систем большую роль играет совместимость компонентов, которая определяет процессы, связанные с возникновением новых фаз. Они в свою очередь во многом обусловливают структуру и свойства получаемых изделий.

Исследованию совместимости полизопрена и ПБ посвящен ряд работ [1–5]. Однако до сих пор нет единого мнения относительно фазового состава смесей этих каучуков. Так, авторы [2–4] полагают, что в области низких температур смеси однофазны, в работах [1, 3, 5] приводятся данные о несовместимости полизопрена с ПБ. Бинодаль данной системы не определена. В этой связи необходимы дальнейшие исследования термодинамической совместимости данных каучуков с привлечением новых методов.

Цель настоящей работы – определение фазовых диаграмм и термодинамических параметров

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96454) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC-005, 2000).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

взаимодействия полизопрена с ПБ как в смесях, так и в растворах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленные стереорегулярные каучуки: 1,4-циклоизопрен (СКИ-3) и 1,4-циклоизобутадиен (СКД). ММ полимеров, определенные вискозиметрически, составили  $M_1 = 1.3 \times 10^6$  (СКИ-3) и  $2.2 \times 10^5$  (СКД). Использовали следующие постоянные уравнения Марка–Куна–Хаувинка:  $K = 5.5 \times 10^{-4}$  и  $\alpha = 0.62$  [6] для системы СКИ-3–бензол;  $K = 5.4 \times 10^{-4}$  и  $\alpha = 0.67$  [6] для системы СКД–бензол. Растворителями служили этилацетат и толуол квалификации х. ч. О чистоте растворителей судили по величине показателя преломления. Также использовали смешанный растворитель толуол : этилацетат = 1 : 4 об. %. Растворы СКИ-3, СКД и их смесей в смешанном растворителе готовили при 333 К в течение нескольких суток.

Температуры фазового разделения  $T_{\text{ф.р}}$  растворов определяли методом точек помутнения [7], охлаждая и нагревая прозрачные растворы со

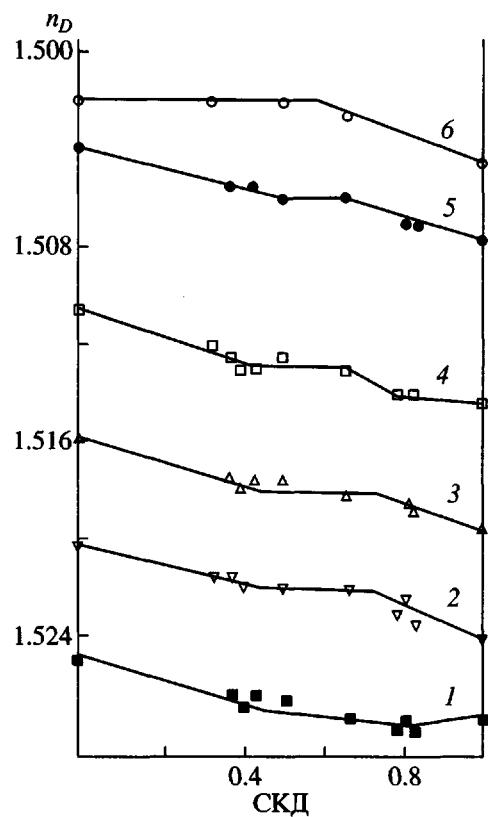


Рис. 1. Концентрационные зависимости  $n_D$  системы СКИ-3-СКД:  $T = 283$  (1), 298 (2), 309 (3), 323 (4), 343 (5) и 353 К (6).

скоростью 25 град/ч до помутнения. Наблюданное явление расслаивания было обратимым.

Для определения бинодали системы СКИ-3-СКД метод точек помутнения оказался непригодным, так как определенные нами показатели преломления каучуков оказались близкими: 1.5215 и 1.5245 при 293 К для СКИ-3 и СКД соответственно.

Для изучения фазовых переходов в данной системе использовали рефрактометрический метод [7]. Для этого готовили пленки каучуков и их смесей из 3%-ных растворов полимеров в толуоле, который является хорошим растворителем для обоих полимеров. Растворы наносили на тefлоновую подложку, растворитель испаряли при 298 К до постоянной массы пленок, толщина которых составляла ~100 мкм. Пленки, находящиеся в высокоэластическом состоянии, помещали между призмами рефрактометра ИРФ-22. Призмы с пленками нагревали и охлаждали в диапазоне 358–283 К с постоянной скоростью 25 град/ч. Измеряли температурную зависимость показателей преломления  $n_D$  каучуков и их смесей. Используя полученные данные, строили график концентра-

ционных зависимостей показателей преломления смесей (рис. 1).

Было обнаружено, что эти зависимости немонотонны, т.е. наблюдаются точки перелома, которые мы связываем с микрорасслаиванием системы. Значения концентраций, отвечающие точкам перелома зависимостей  $n_D$ – $\omega_{\text{СКД}}$ , соответствуют точкам бинодали. При повышении температуры разность в концентрации точек перелома уменьшается, а при 353 К полностью исчезает.

Термодинамическую совместимость каучуков при 298 К оценивали знаком и величиной энергии Гиббса их смешения  $\Delta G_x$  [8]. Ее рассчитывали, зная энергию Гиббса растворения каучуков –  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$ , и их смесей  $-\Delta G_{III}$  в общем растворителе – хлороформе, отнесенные к 1 г полимерного компонента. Использовали уравнение

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

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовые доли каучуков в композиции.

Для определения величин  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  применяли весовой вариант статической изотермической сорбции. Чувствительность спиральных весов составляла  $4 \times 10^2$ – $6 \times 10^2$  м/кг, остаточное давление воздуха – 1 мПа. На основании изотерм сорбции паров хлороформа на индивидуальных каучуках и их смесях общепринятыми методами рассчитывали изменения химического потенциала растворителя –  $\Delta \mu_I$ , полимерных компонентов (индивидуальных полимеров и их смесей) –  $\Delta \mu_2$  и энергии Гиббса растворения  $\Delta G_I$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Система СКИ-3-СКД

Построенная по данным о концентрационной зависимости  $n_D$  смесей пограничная кривая системы СКИ-3-СКД приведена на рис. 2. Видно, что система обладает ВКТР, равной 353 К. Особенностью этой фазовой диаграммы является большая крутизна ветвей бинодали, что согласуется с литературными данными для других систем полимер–полимер [9]. Узкая область гетерогенности связана, по нашему мнению, с наличием больших межфазных слоев, определенных для данной системы [3].

Для построения спинодали использовали зависимость энергии Гиббса смешения каучуков от состава композиций при 298 К (рис. 3). Она напоминает концентрационную зависимость энергии Гиббса смешения двух жидкостей [10]. Во всей

области составов  $\Delta g_x < 0$ , т.е. смешение каучуков сопровождается уменьшением энергии Гиббса, а знак вторых производных по составу  $\partial^2 g / \partial \omega_2^2$  различен. Согласно работе [10], участки  $AB$  и  $FG$  наблюдаются для термодинамически устойчивых систем, для которых  $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$ , участки  $BC$  и  $EG$  – для метастабильных систем, термодинамически неразличимых с истинно устойчивыми. Выпуклый участок кривой  $CDE$ , для которого  $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 < 0$ , типичен для термодинамически неустойчивых систем жидкость–жидкость, претерпевающих при этих составах разделение на две макрофазы. Однако из-за большой вязкости в системах полимер–полимер в данной области составов макрорасслаивания не происходит и образуются микрогетерогенные метастабильные коллоидные системы [11]. Это согласуется с электронно-микроскопическими исследованиями, доказывающими наличие двухфазной структуры смесей СКИ-3–СКД [3]. Вследствие сегментальной взаимной растворимости, о наличии которой свидетельствуют отрицательные значения  $\Delta g_x$ , на межфазной границе образуется высокоразвитый переходный слой, обнаруженный методом радиотермолюминесценции [3].

Точки  $C$  и  $E$  перегибов кривой  $\Delta g_x - \omega_2$ , отделяющие метастабильные точки от термодинамически неустойчивых, являются точками спинодали [10]. Точкам бинодали отвечают точки общей касательной. Таким образом, для данной системы при 298 К концентрациями сосуществующих фаз являются  $\omega'_{\text{СКД}} = 0.78$  и  $\omega''_{\text{СКД}} = 0.38$ ; концентрации спинодали  $\omega'_{\text{СКД}} (\text{сп}) = 0.66$  и  $\omega''_{\text{СКД}} (\text{сп}) = 0.47$ .

Как следует из рис. 2, наблюдается хорошее совпадение концентраций точек бинодали при 298 К, определенных рефрактометрически и по данным  $\Delta g_x - \omega_{\text{СКД}}$ . Области между бинодалью (точки 1) и спинодалью (точки 2) отвечают метастабильным состояниям системы СКИ-3–СКД.

Полученные данные по фазовым равновесиям использовали для расчета термодинамического параметра взаимодействия  $\chi$  СКИ-3 с СКД по уравнению [9]

$$\chi = \frac{\ln(\phi_1''/\phi_1') - \ln(\phi_2''/\phi_2')}{r_1 - r_2} \cdot \frac{r_1 - r_2}{2(\phi_2' - \phi_2'')},$$

где  $\phi_1'$  и  $\phi_1''$  – объемные доли СКИ-3 в сосуществующих фазах,  $\phi_2'$  и  $\phi_2''$  – объемные доли СКД в сосуществующих фазах,  $r_i$  – степень полимеризации.

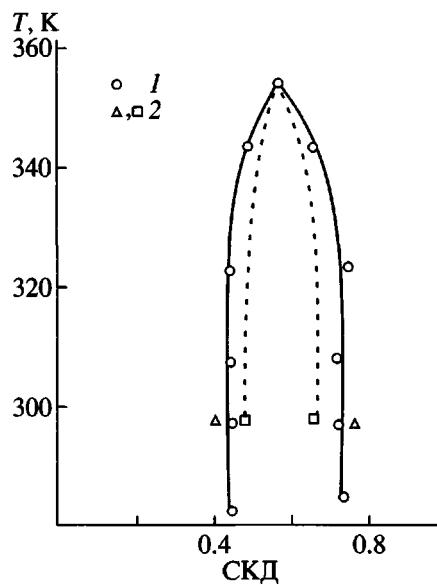


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы СКИ-3 ( $M_\eta = 1.3 \times 10^6$ )–СКД ( $M_\eta = 2.2 \times 10^5$ ): 1 – определено рефрактометрическим методом, 2 – определено по данным  $\Delta g - \omega_2$ .

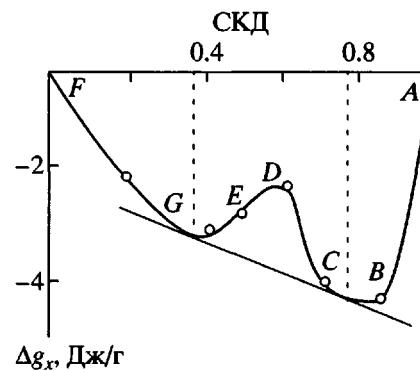


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения  $\Delta g_x$  для системы СКИ-3–СКД.  $T = 298$  К.

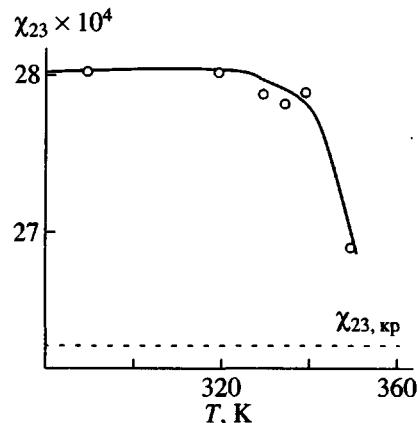


Рис. 4. Температурная зависимость  $\chi$  для системы СКИ-3–СКД.

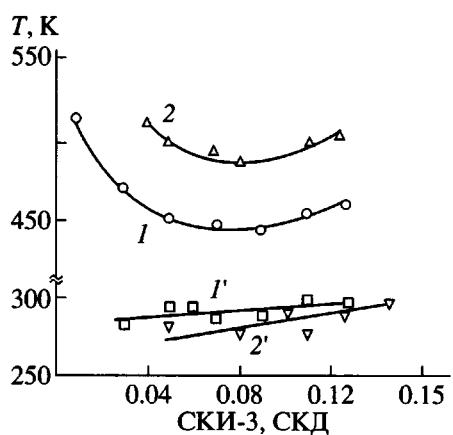


Рис. 5. Фазовые диаграммы систем СКД-(толуол-этилацетат) ( $I$ ,  $I'$ ) и СКИ-3-(толуол-этилацетат) ( $2$ ,  $2'$ ).

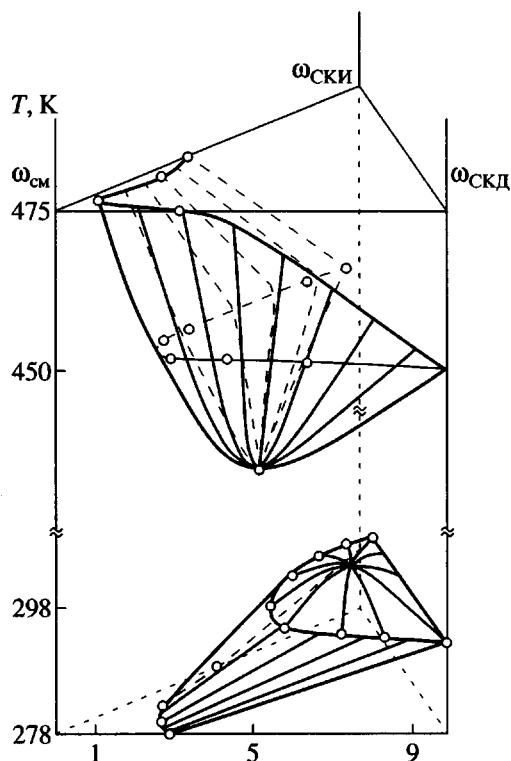


Рис. 6. Фазовая диаграмма СКИ-3-СКД-(толуол-этилацетат).  $\omega_{\text{см}}$  – для смешанного растворителя.

Критическое значение  $\chi_{\text{кр}}$  рассчитывали по уравнению [12]

$$\chi_{23, \text{кр}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r_1^{1/2}} + \frac{1}{r_2^{1/2}} \right]^2$$

Результаты расчетов приведены на рис. 4. Видно, что величина  $\chi$  больше его критического значения, что свидетельствует о несовместимости каучуков. С повышением температуры величина  $\chi$  вначале не изменяется, а начиная с 330 К уменьшается и переходит в область отрицательных значений выше 353 К. Следовательно, при высоких температурах каучуки становятся термодинамически совместимыми.

#### Растворы СКИ-3, СКД и их смесей

При выборе растворителей для исследования фазовых переходов учитывали показатели преломления  $n_D$  жидкостей, которые равны 1.1469 для толуола и 1.3726 [13] для этилацетата при 293 К. Показатели преломления толуола и этилацетата отличаются от  $n_D$  каучуков на 0.03 и 0.15 соответственно. В связи с этим в дальнейшем использовали смешанный растворитель толуол : этилацетат = 1 : 4, в котором растворы каучуков интенсивно мутняли при фазовом разделении.

На рис. 5 приведены пограничные кривые систем СКИ-3-(толуол-этилацетат) и СКД-(толуол-этилацетат). Видно, что данные системы раслаиваются как при нагревании, так и при охлаждении. НКТР этих систем лежит в области температур значительно выше температуры кипения толуола и этилацетата. Впервые такого рода бинодали для растворов полимеров наблюдали Freeman и Rowlinson [14]. Причина фазового разделения при нагревании таких систем обусловлена различием в коэффициентах термического расширения  $\alpha$  смешиваемых компонентов [15]. Для полимеров величина  $\alpha$  обычно на порядок меньше, чем для растворителей [15, 16]. В связи с этим при нагревании растворитель расширяется в большей степени, чем полимер, что приводит к фазовому разделению.

Фазовое разделение исследованных систем в области низких температур обусловлено разной полярностью компонентов. Неполярные макромолекулы СКИ-3 и СКД находятся в смешанном растворителе, содержащем полярные молекулы этилацетата. При низких температурах взаимодействие между молекулами, близкими по полярности, становится предпочтительнее, что приводит к фазовому разделению системы.

На рис. 6 приведена объемная фазовая диаграмма системы СКИ-3-СКД-(толуол-этилацетат). Видно, что при температурах ниже 305 К и выше 433 К СКИ-3 и СКД несовместимы в растворах. Таким образом, каучуки СКИ-3 и СКД термодинамически несовместимы в широком диапазоне температур как в смесях, так и в растворах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марей А.И., Сидорович Е.А. // Механика полимеров. 1965. № 5. С. 85.
2. Конгаров Г.С., Бартенев Г.М. // Каучук и резина. 1973. № 4. С. 17.
3. Мельникова О.Л., Кулезнев В.Н., Аулов В.А., Клыкова В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 12. С. 903.
4. Кириллова Т.И., Тагер А.А., Френкель Р.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1584.
5. Адамова Л.В., Корнякова Т.Ю., Тагер А.А., Тюкова И.С., Шершнев В.А., Шундрин И.К., Юловская В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1362.
6. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
7. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
8. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
9. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
10. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
11. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 711.
12. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
13. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
14. Freeman P.J., Rowlinson J.S. // Polymer. 1960. V. 1. № 1. P. 20.
15. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.
16. Вшивков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2523.

**Thermodynamics of Blends and Solutions of Isoprene and Butadiene Rubbers****S. A. Vshivkov, L. V. Adamova, E. V. Rusinova, A. A. Gur'ev, and E. V. Sevenard**

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

**Abstract**—The thermodynamic compatibility of isoprene (SKI) and butadiene (SKD) rubbers in solutions and blends was studied by the methods of cloud points, refractometry, and static sorption within a wide temperature range. It was disclosed that the upper critical solution temperature is equal to 353 K for the SKI-3-SKD system. The SKI-3 and SKD solutions in a mixed solvent toluene–ethyl acetate (1 : 4) separate both upon heating and cooling. It was established that the calculated interaction parameters of the rubbers are larger than their critical values, thus testifying the incompatibility of these polymers in blends (at  $T < 353$  K) and solutions (at  $T < 305$  K and  $T > 433$  K).