

УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО, ИЗОПРЕНОВОГО И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКОВ<sup>1</sup>

© 2003 г. С. А. Вшивков, Л. В. Адамова, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 13.11.2002 г.  
Принята в печать 07.04.2003 г.

Методами точек помутнения, спектрофотометрии, вискозиметрии, статической интервальной сорбции изучена термодинамическая совместимость метилстирольного каучука с изопреновым и этиленпропиленовыми каучуками. Определены фазовые диаграммы, концентрационная и температурная зависимости энергии смешения Гиббса и параметра взаимодействия между компонентами. Показано, что система метилстирольный каучук–изопреновый каучук обладает ВКТР, а метилстирольный и этиленпропиленовый каучуки термодинамически несовместимы в широком диапазоне составов и температур.

Стабильность полимерных систем во многом определяется термодинамической совместимостью компонентов, под которой понимают их взаимную растворимость [1, 2]. Совместимость оценивают, определяя параметры взаимодействия между компонентами и фазовые диаграммы систем [3–5]. При переработке смесей полимеров большую роль играют процессы, связанные с возникновением новых фаз (фазовые переходы), так как они во многом обусловливают структуру и свойства получаемых изделий. Следует отметить, что для смесей каучуков, которые широко используются для получения разнообразных резинотехнических изделий, сведения о фазовых переходах и фазовых диаграммах малочисленны и противоречивы [6–10]. В этой связи необходимы систематические исследования термодинамической совместимости каучуков как в статических условиях, так и в условиях переработки. Цель настоящей работы – построение фазовых диаграмм систем СКМС-30–СКЭПТ, СКМС-30–СКИ-3, а также определение термодинамических параметров взаимодействия между компонентами.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32498) и фонда CRDF (грант REC 005.2000).

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

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленные синтетические каучуки: метилстирольный с содержанием  $\alpha$ -метилстирольных звеньев 30% (СКМС-30) с  $M_\eta = 7 \times 10^5$ , СКИ-3 с  $M_\eta = 6 \times 10^5$ , этиленпропиленовый с содержанием этиленовых звеньев 56% и этиленнорборнена 11.7%. Характеристическая вязкость растворов СКЭПТ в толуоле при 298 К составила 1.23 дL/g. О чистоте растворителей толуола и хлороформа квалификации ч. судили по показателю преломления. Растворы каучуков готовили при 303 К в течение нескольких суток.

Пленки смесей полимеров формировали поливом 3%-ных растворов в хлороформе на стеклянную подложку с дальнейшим испарением растворителя при 333 К вначале на воздухе, а затем в вакууме при остаточном давлении  $1 \times 10^3$  Па до постоянной массы. Толщина пленок составляла 50–70 мкм.

Температуры фазового разделения  $T_{\phi,p}$  определяли методом точек помутнения (методом В.Ф. Алексеева [11]), который широко используется для построения фазовых диаграмм полимерных систем [3, 4, 12]. Наряду с этим применяли спектрофотометрический метод, определяя с помощью спектрофотометра СФ-4 оптическую плотность  $A$  пленок в зависимости от длины волны  $\lambda$  проходящего через пленку света. Была обнаружена типичная зависимость  $A$  от  $\lambda$ : с увели-

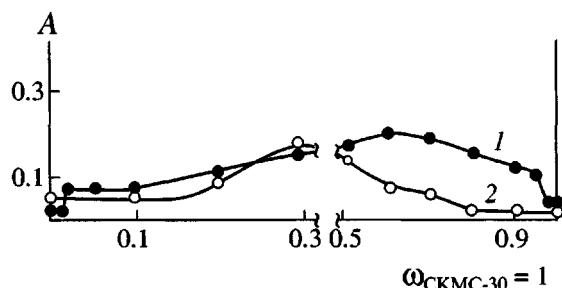


Рис. 1. Концентрационные зависимости оптической плотности для систем СКМС-30-СКИ-3 (1) и СКМС-30-СКЭПТ (2).  $T = 293$  К.

чением  $\lambda$  оптическая плотность уменьшается, что согласуется с теоретическими представлениями и экспериментальными данными для других систем [5]. В качестве оптимальной для дальнейших исследований длины волны выбрали  $\lambda = 450$  нм, при которой наблюдалось наибольшее значение оптической плотности. Исследования при меньшей длине волн нецелесообразны из-за сильного поглощения света стеклом кюветы.

Совместимость СКМС-30 со СКЭПТ определяли также методом статической сорбции [2] и методом Кригбаума и Уолла [13]. На основании изотерм сорбции паров хлороформа на индивидуальных каучуках и смесях рассчитывали изменение химического потенциала растворителя  $\Delta\mu_1$  при сорбции его индивидуальными полимерами и смесями. По уравнению Гиббса-Дюгема с использованием метода приближенного интегрирования определяли изменение химических потенциалов полимерных компонентов (индивидуальных полимеров и их смесей)  $\Delta\mu_2$  и по уравнению  $\Delta g_m = \omega_1\Delta\mu_1 + \omega_2\Delta\mu_2$  рассчитывали средние удельные энергии Гиббса растворения каучуков и их смесей  $\Delta g_m$ . Здесь  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовые доли растворителя и полимерного компонента в образующемся растворе. Энергии Гиббса смешения  $\Delta G_m$  полимеров с растворителем, отнесенные к 1 кг полимерного компонента, определяли графически проведением касательных к кривым  $\Delta g_m - \omega_2$  в области разбавленных растворов. Энергию Гиббса смешения каучуков  $\Delta g_x$ , отнесенную к 1 кг смеси, рассчитывали по уравнению  $\Delta g_x = \Delta G_m - (\omega_1\Delta G_1 + \omega_2\Delta G_2)$ , где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовые доли каучуков в композиции.

Для оценки совместимости СКМС-30 со СКЭПТ в растворе в соответствии с методом Кригбаума и Уолла [13, 14] измеряли вязкость

растворов полимеров, а также их смесей с использованием уравнения Хаггинса [2]  $\eta_{\text{пп}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$  ( $k'$  – вискозиметрическая константа Хаггинса,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость) рассчитывали параметр  $b_{ij} = k'[\eta]^2$ , зависящий от межцепного взаимодействия. Сравнивали значения параметра  $b_{AB}$  с идеальным значением  $b_{AB}^* = (b_{AA}b_{BB})^{1/2}$ , где  $b_{AA}$  и  $b_{BB}$  – соответствующие параметры индивидуальных веществ. Затем находили величину  $\Delta b = b_{AB} - b_{AB}^*$ . Отрицательные значения  $\Delta b$  соответствуют несовместимости полимеров, положительные – совместимости. Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра Оствальда.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Система СКМС-30-СКИ-3

На рис. 1 приведена концентрационная зависимость оптической плотности для системы СКМС-30-СКИ-3 при 298 К. Видно, что оптическая плотность заметно увеличивается в диапазоне составов  $0.15 < \omega_{\text{СКМС-30}} < 0.80$ . Это согласуется с результатами визуального наблюдения оптических свойств пленок при комнатной температуре: пленки с  $\omega_{\text{СКМС-30}} < 0.15$  и  $\omega_{\text{СКМС-30}} > 0.80$  были прозрачными, а в диапазоне составов  $0.15 < \omega_{\text{СКМС-30}} < 0.80$  – мутными. При нагревании пленок обнаружено исчезновение помутнения, фиксируемого визуально; при охлаждении прозрачные пленки снова помутнели. Полученная методом точек помутнения фазовая диаграмма приведена на рис. 2. Видно, что изученная система обладает ВКТР, равной 437 К.

Полученные данные использовали для расчета параметра взаимодействия  $\chi_1$  между компонентами по уравнению [4]

$$\chi_1 = \left( \frac{\ln(\phi_1''/\phi_1')}{r_1} - \frac{\ln(\phi_2''/\phi_2')}{r_2} \right) / 2(\phi_2' - \phi_2''),$$

где  $\phi_1''$  и  $\phi_1'$ , а  $\phi_2''$  и  $\phi_2'$  – объемные доли СКИ-3 и СКМС-30 в сосуществующих фазах соответственно,  $r_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента. Критическое значение  $\chi_{1\text{kp}}$  рассчитывали по уравнению [1]:  $\chi_{1\text{kp}} = 0.5(1/r_1^{1/2} + 1/r_2^{1/2})^2$ . Следует отметить, что использованные уравнения не учитывают концентрационную зависимость параметра взаимодействия между компонентами.

Результаты расчетов приведены на рис. 3. Видно, что при низких температурах величина  $\chi_1$  больше критического значения, что свидетельствует о появлении концентрационно-температурной области, в которой компоненты не совмещаются. С повышением температуры величина  $\chi_1$  уменьшается и становится меньше  $\chi_{1\text{кр}}$ , что указывает на совместимость компонентов во всем диапазоне составов при высоких температурах. Результаты расчетов качественно согласуются с экспериментальной фазовой диаграммой системы, однако критическая температура растворения, отвечающая температуре равенства  $\chi_1 = \chi_{1\text{кр}}$ , не совпадает с экспериментально определенной ВКТР, что обусловлено концентрационной зависимостью параметра взаимодействия, которая не учитывалась при расчетах. Аналогичные закономерности были обнаружены и для систем полимер–растворитель [15].

### Система СКМС-30–СКЭПТ

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости для растворов индивидуальных каучуков и их смеси в массовом соотношении 1 : 1. По тангенсам углов наклона прямых определяли параметры взаимодействия  $b_{ij}$ . Разность вискозиметрических параметров взаимодействия для данной системы  $\Delta b = -0.45$ ; это свидетельствует о несовместимости СКЭПТ и СКМС в растворе при данном соотношении компонентов.

На рис. 1 приведена концентрационная зависимость оптической плотности для данной системы. Видно, что наблюдается заметное увеличение  $A$  в диапазоне составов  $0.02 < \omega_{\text{СКМС-30}} < 0.95$ , что согласуется с результатами визуальных наблюдений оптических свойств пленок. На рис. 5 приведена фазовая диаграмма системы СКМС-30–СКЭПТ, определенная методом точек помутнения. Видно, что в широком диапазоне составов и температур данные полимеры несовместимы. При этом обе ветви пограничной кривой идут практически параллельно. Данный факт означает, что с повышением температуры составы фаз не сближаются, т.е. ВКТР находится в области очень высоких температур и практически не достигается. Аналогичные фазовые диаграммы обнаружены для ряда других систем полимер–полимер [4, 12].

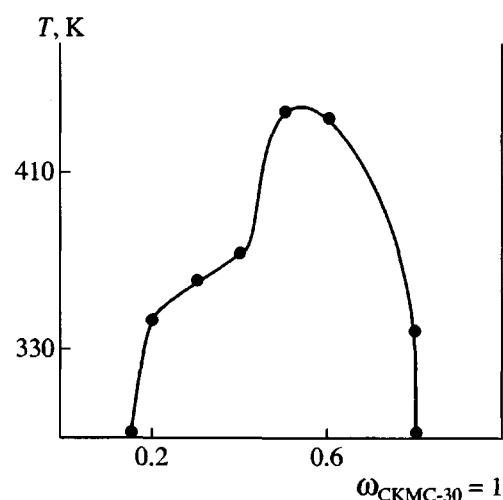


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы СКИ-3–СКМС-30.

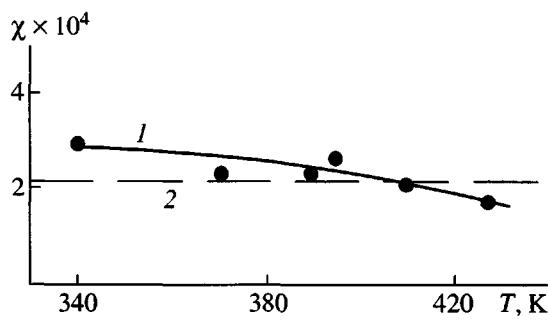


Рис. 3. Температурная зависимость  $\chi_1$  для системы СКИ-3–СКМС-30 (1); 2 – критическое значение  $\chi_{1\text{кр}}$ .

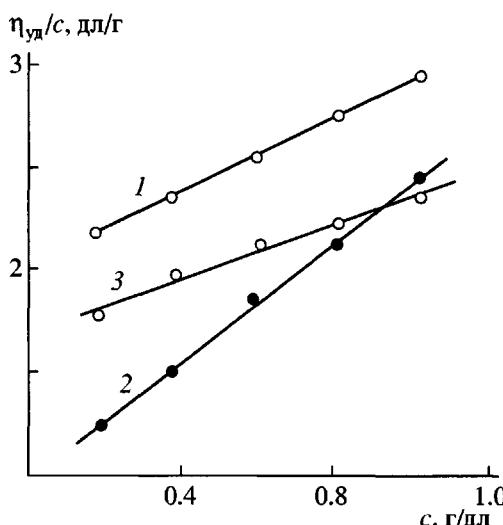


Рис. 4. Концентрационные зависимости приведенной вязкости для растворов СКМС-30 (1), СКЭПТ (2), их смеси (1 : 1 мас. ч.) (3) в хлороформе.  $T = 298$  К.

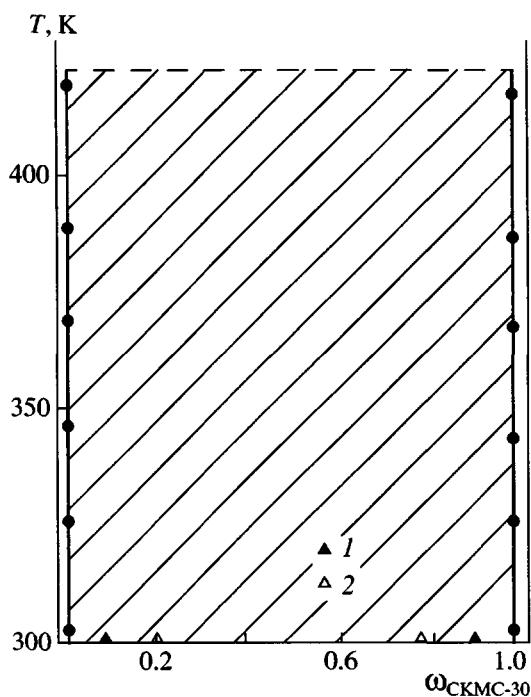


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы СКМС-30–СКЭПТ; 1 и 2 – точки бинодали и спинодали соответственно, полученные по данным рис. 6.

Полученные результаты согласуются с данными сорбционных измерений. На рис. 6 приведена зависимость средней удельной энергии Гиббса смешения СКМС-30 и СКЭПТ от состава композиции. Видно, что вся кривая лежит в области отрицательных значений  $\Delta g_x$ , т.е. смешение полимеров сопровождается уменьшением энергии Гиббса, но знак вторых производных  $\Delta g_x$  по составу ( $\partial^2 \Delta g_x / \partial \omega_2^2$ ) различен для разных областей концентраций. Участки в области составов, близких к индивидуальным компонентам, на которых  $\partial^2 \Delta g_x / \partial \omega_2^2 > 0$ , соответствуют термодинамически устойчивым и метастабильным системам [2]. Широкий выпуклый кверху участок, для которого  $\partial^2 \Delta g_x / \partial \omega_2^2 < 0$ , отвечает абсолютно неустойчивой системе, расслаивающейся на две фазы. Это согласуется с фазовой диаграммой и результатами вискозиметрических измерений для данной системы. Из-за большой вязкости смесей полимер–полимер макрорасслаивание не происходит, и образуются микрогетерогенные коллоидные системы [1]. Такой тип зависимости энергии Гиббса от состава наблюдается для многих смесей полимеров, в том числе для смесей каучуков [9, 16]. Отрица-

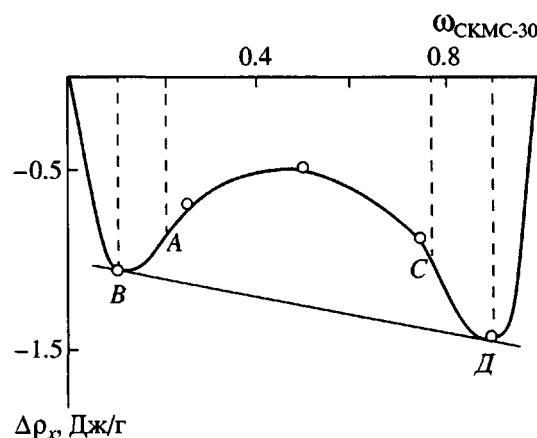


Рис. 6. Концентрационная зависимость  $\Delta g_x$  для системы СКМС-30–СКЭПТ.  $T = 298 \text{ К}$ .

тельные значения энергии Гиббса при наличии двухфазной структуры смесей связывают [1, 17] с сегментальной взаимной растворимостью полимеров и образованием высокоразвитого переходного слоя. По-видимому, аналогичное явление имеет место и для смесей СКЭПТ–СКМС-30.

Точки A и C перегибов кривой зависимости  $\Delta g_x$  от состава являются точками спинодали, отделяющей метастабильные области от термодинамически неустойчивых. Бинодали отвечают точки общей касательной B и D. Таким образом, для данной системы при 298 К концентрациями существующих фаз являются  $\omega'_{\text{СКМС-30}} = 0.1$  и  $\omega''_{\text{СКМС-30}} = 0.9$ , концентрациями спинодали  $\omega'_{\text{СКМС-30}}(\text{сп}) = 0.20$  и  $\omega''_{\text{СКМС-30}}(\text{сп}) = 0.77$ . Эти результаты хорошо согласуются с фазовой диаграммой, приведенной на рис. 5.

Из сопоставления фазовых диаграмм следует, что метилстирольный каучук лучше совмещается с изопреновым, чем с этиленпропиленовым каучуком. Это обусловлено, по-видимому, наличием большего числа двойных связей в звеньях макромолекул СКИ-3, способных к образованию  $\pi$ - $\pi$ -комплексов с бензольными кольцами метилстирольного каучука [18].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.

3. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
4. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазовых состояний полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
5. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов. Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
6. Мельникова О.Л., Кулезнев В.Н., Аулов В.А., Клыкова В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 12. С. 903.
7. Кириллова Т.М., Тагер А.А., Френкель Р.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1584.
8. Адамова Л.В., Корнякова Т.Ю., Тагер А.А., Тюкова И.С., Шершнев В.А., Шундринова И.К., Юловская В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1362.
9. Вшивков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В., Гурьев А.А., Севенард Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 12. С. 2185.
10. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Гурьев А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3 С. 504.
11. Алексеев В.Ф. // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. 1877. Т. 9. С. 208; 1883. Т. 15. С. 1951.
12. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. М.: Химия, 1970.
13. Krigbaum W.R., Wall F.T. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 4. P. 505.
14. Chee K.K. // Polymer. 1990. V. 26. № 4. P. 423.
15. Вшивков С.А., Комолова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2780.
16. Вшивков С.А., Тюкова И.С., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 6. С. 1048.
17. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
18. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.

## Thermodynamics of Blends of Methylstyrene, Isoprene, and Ethylene–Propylene Rubbers

**S. A. Vshivkov, L. V. Adamova, and E. V. Rusinova**

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

**Abstract**—Thermodynamic compatibility of methylstyrene rubber with isoprene and ethylene–propylene rubber was studied by the methods of cloud points, spectrophotometry, viscometry, and static interval sorption. Phase diagrams and the concentration and temperature dependences of the Gibbs mixing energy and the component interaction parameter are plotted. The methylstyrene rubber–isoprene rubber system is shown to be characterized by a phase diagram with a UCST, whereas methylstyrene and ethylene–propylene rubbers appear to be thermodynamically incompatible in a wide range of compositions and temperatures.