

УДК 541.64:536.7:532.73

ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ¹

© 2004 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

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

Поступила в редакцию 15.07.2003 г.

Принята в печать 08.01.2004 г.

Методом точек помутнения и вискозиметрии в статических условиях и в сдвиговом поле изучены фазовые переходы растворов СКМС-10 в этилацетате и бутилацетате, смеси СКМС-10–СКН-18 в этилацетате, СКД, СКИ и смеси СКИ–СКД в смеси толуол–этилацетат. Показано, что растворы каучуков расслаиваются как при нагревании, так и при охлаждении. При добавлении СКИ к растворам СКД повышается ВКТР и уменьшается НКТР. Деформирование систем со скоростью сдвига до 600 с^{-1} практически не влияет на фазовые переходы в растворах СКД, но приводит к увеличению температур фазового разделения растворов СКИ, СКМС-10. Для растворов смеси СКМС-10–СКН-18 и СКИ–СКД обнаружена инверсия влияния сдвигового поля на растворимость компонентов: при малых скоростях сдвига растворимость возрастает, при больших – падает.

Одним из распространенных способов переработки полимеров является перевод полимеров, а также их смесей в текучее состояние путем растворения и формования изделий из растворов. Несмотря на сложность таких процессов, через растворы ежегодно перерабатываются миллионы тонн полимерных материалов. При переработке и эксплуатации систем полимер–растворитель большую роль играют процессы, связанные с возникновением новых фаз, так как они во многом обуславливают структуру, а следовательно, и свойства получаемых изделий. Поэтому естественно, что исследованию фазовых переходов в полимерных системах уделяется большое внимание [1–5]. Цель настоящей работы – изучение фазовых переходов в растворах каучуков, а также их смесей в статических условиях и в сдвиговом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каучуки, предоставленные ЗАО “Резино-технические изделия” (Екатеринбург), переосадили из толуольных растворов в бутанол, затем вы-

сушивали при 320 К и остаточном давлении $\sim 10^3$ Па до постоянной массы. Исследовали СКН-18 ($M_n = 8.4 \times 10^5$), СКМС-10 ($M_n = 2.5 \times 10^5$), СКД ($M_n = 2.2 \times 10^5$) и СКИ ($M_n = 1.3 \times 10^6$). В качестве растворителей использовали этилацетат и толуол квалификации х.ч. и смешанный растворитель толуол : этилацетат (1 : 4 об. ч.). Растворы каучуков, а также их смесей готовили при 340 К в течение нескольких суток.

Температуру фазового разделения $T_{ф.р}$ определяли методом точек помутнения [3]; скорость изменения температуры растворов составляла 0.2 град/мин; расслаивание было обратимым. Значение $T_{ф}$ в динамических условиях фиксировали с помощью пластовискозиметра ПВР-2. Измерения проводили при скоростях сдвига 120, 150, 410 и 670 с^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Растворы метилстирольного
и нитрильного каучуков*

На рис. 1 приведены бинадали для растворов СКМС-10 в этилацетате, бутилацетате и смеси СКМС-10–СКН-18 (1/1 мас. ч.) в этилацетате. Видно, что изученные системы расслаиваются как при нагревании, так и при охлаждении, что согласуется с литературными данными [6]. Система СКМС-10–этилацетат обладает НКТР, равной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-23498) и фонда CRDF (грант ЕК-005-Х1).

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

360 К, и претерпевает фазовый переход при охлаждении ниже 320 К. Для системы СКМС-10–бутилацетат наблюдается НКТР 358 К и аморфное расслаивание с ВКТР 247 К. Ухудшение растворимости полимеров при охлаждении в данных системах обусловлено разной полярностью компонентов. При низких температурах взаимодействие между однородными молекулами становится предпочтительнее, чем между разнородными, что приводит к фазовому разделению систем. ВКТР системы СКМС-10–бутилацетат существенно меньше (на 75 К) величин температур фазового разделения системы СКМС-10–этилацетат. Таким образом, при увеличении длины алкильного радикала молекулы растворителя на одну группу CH_2 $T_{\text{ф.р}}$ систем СКМС-10–алкилацетаты понижается на ~38 К. Это связано с уменьшением полярности молекул растворителя, что способствует улучшению их взаимодействия с малополярным каучуком СКМС-10. Для обеих систем НКТР практически совпадают, следовательно, разная полярность молекул растворителей не сказывается на фазовых переходах в области высоких температур (выше температуры кипения растворителей). Это обусловлено тем, что фазовый распад при нагревании вызван не различием в полярности компонентов, а разностью коэффициентов термического расширения α полимера и растворителя. Для полимеров α обычно на порядок меньше, чем у растворителя [7], поэтому при нагревании растворитель расширяется в большей степени, чем полимер, что и приводит к фазовому разделению. Впервые такого рода бинадали для растворов полимеров наблюдали Freeman и Rowlinson [8]. Термический коэффициент объемного расширения растворителей рассчитывали по уравнению

$$\alpha = (1/V_0)_{T_0} (dV/dT)_p,$$

где V_0 – удельный объем растворителя при $T_0 = 293$ К.

Полученные с использованием данных о температурной зависимости плотности растворителей [9] величины α составили 1.5×10^{-3} и $1.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для этилацетата и бутилацетата соответственно. Термический коэффициент объемного расширения полимера определяли по уравнению Бойера–Спенсера [10]

$$\alpha T_c = 0.16$$

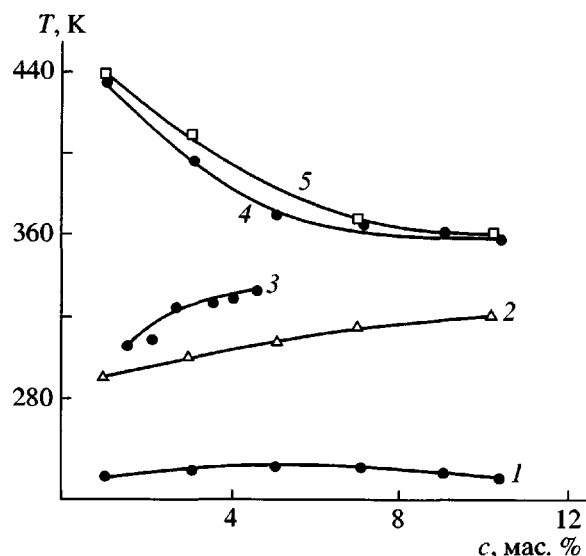


Рис. 1. Бинадали систем СКМС-10–бутилацетат (1, 4), СКМС-10–этилацетат (2, 5) и (СКМС-10–СКН-18)–этилацетат (3).

(T_c – температура стеклования полимера). Рассчитанное значение α для СКМС-10 составило $0.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что намного меньше величины α растворителей и обуславливает расслаивание систем в области высоких температур.

СКН-18, будучи полярным полимером, хорошо растворяется в полярном растворителе – этилацетате. Однако его добавление в растворы СКМС-10 существенно (на 20–30 К) повышает температуру фазового разделения. Известно, что добавление второго полимера в раствор первого, как правило, ухудшает растворимость первого полимера [7, 11]. Эта зависимость проявляется и в данной системе, что вызывает увеличение $T_{\text{ф.р}}$.

На рис. 2 приведены бинадали систем СКМС-10–этилацетат и (СКМС-10–СКН-18) (1/1 мас. ч.)–этилацетат, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле. Видно, что при наложении механического поля $T_{\text{ф.р}}$ растворов СКМС-10 повышается. Это связывают [3] с разворачиванием макромолекул и ориентацией цепей по направлению течения. Для системы (СКМС-10–СКН-18)–этилацетат обнаружено явление инверсии влияния механического воздействия на растворимость компонентов: при малых скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ растворимость улучшается и $\Delta T < 0$ (ΔT – разность между $T_{\text{ф.р}}$ в динамических и статических условиях), при больших $\dot{\gamma}$ раство-

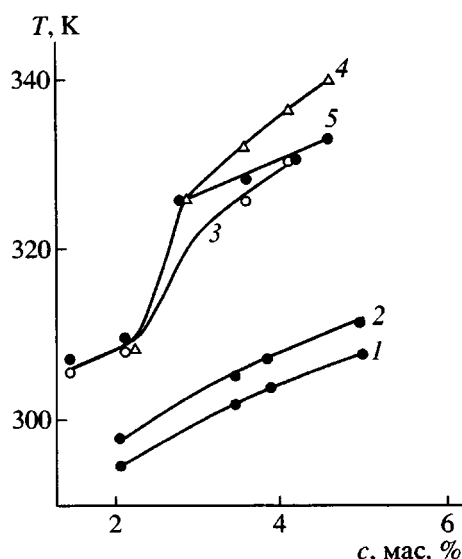


Рис. 2. Бинодали систем СКМС-10–этилацетат (1, 2) и (СКМС-10–СКН-18)–этилацетат (3–5). $\dot{\gamma} = 0$ (1, 5), 410 (2, 4) и 120 с^{-1} (3).

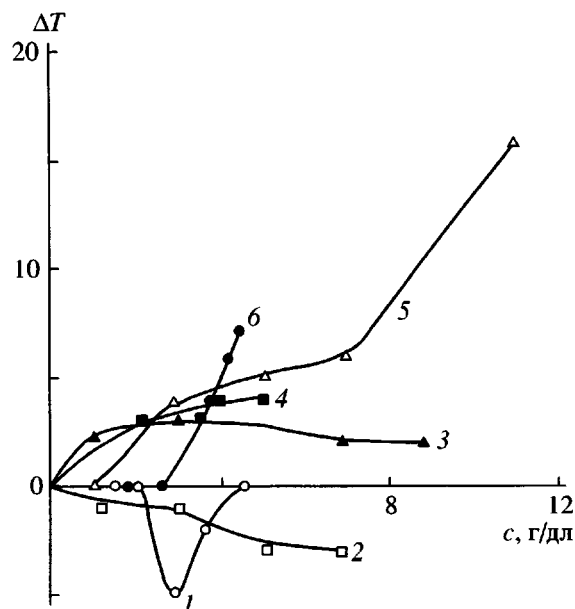


Рис. 3. Концентрационные зависимости ΔT для систем (СКМС-10–СКН-18)–этилацетат (1, 6), (СКИ–СКД)–(толуол–этилацетат) (2, 3), СКМС-10–этилацетат (4) и СКИ–(толуол–этилацетат) (5). $\dot{\gamma} = 120$ (1), 150 (2), 670 (3, 5) и 410 с^{-1} (4, 6).

римость ухудшается и $\Delta T > 0$ (рис. 3). Аналогичное явление известно для других систем полимер–растворитель [3] и связано с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разрушением зародышей новой фазы механическим полем, что улучшает растворимость, и разворачиванием макромолекулярных клубков и ориентацией цепей по направлению течения, что ухудшает растворимость компонентов. По-видимому, при малых $\dot{\gamma}$ преобладает первый фактор, а при больших – второй.

Растворы СКД и СКИ-3

На рис. 4а приведены результаты изучения фазовых переходов в системе СКД–смешанный растворитель. Видно, что для данной системы, как и для рассмотренных выше растворов каучуков, наблюдается НКТР, лежащая в области температур выше температуры кипения растворителя. Причина фазового разделения этой системы при нагревании обусловлена также различием коэффициентов термического расширения компонентов. Рассчитанные по описанной выше методике значения коэффициентов термического расширения компонентов составили $1.3 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ для смешанного растворителя и $0.9 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ для СКД. Коэффициент объемного термического

расширения растворителя в ~1.4 раза больше, чем полимера. Следовательно, при нагревании полимер и растворитель увеличиваются в объеме в разной степени, что вызывает расслаивание раствора. Ухудшение растворимости при охлаждении в данной системе обусловлено разной полярностью компонентов, как и для растворов СКМС-10.

Наложение механического поля практически не приводит к изменению $T_{\text{ф.р}}$. Аналогичное явление известно для ряда систем полимер–растворитель [3], оно обусловлено, по-видимому, компенсирующим действием двух противоположно направленных процессов, описанных выше.

На рис. 4б приведены температуры фазового разделения системы СКИ–(толуол–этилацетат) (1/4 об. ч.) в статических условиях и в сдвиговом поле. Видно, что данная система расслаивается при охлаждении (ВКТР 289 К). Причина фазового разделения та же, что и для системы СКД–(толуол–этилацетат): разная полярность молекул компонентов. Наложение механического поля вызывает повышение $T_{\text{ф.р}}$ растворов. Наиболее явно это видно из рис. 3. Увеличение $T_{\text{ф.р}}$, свидетельствующие об ухудшении взаимодействия компонентов, обусловлено [3] разворачиванием макромолекул полимера большой молекулярной

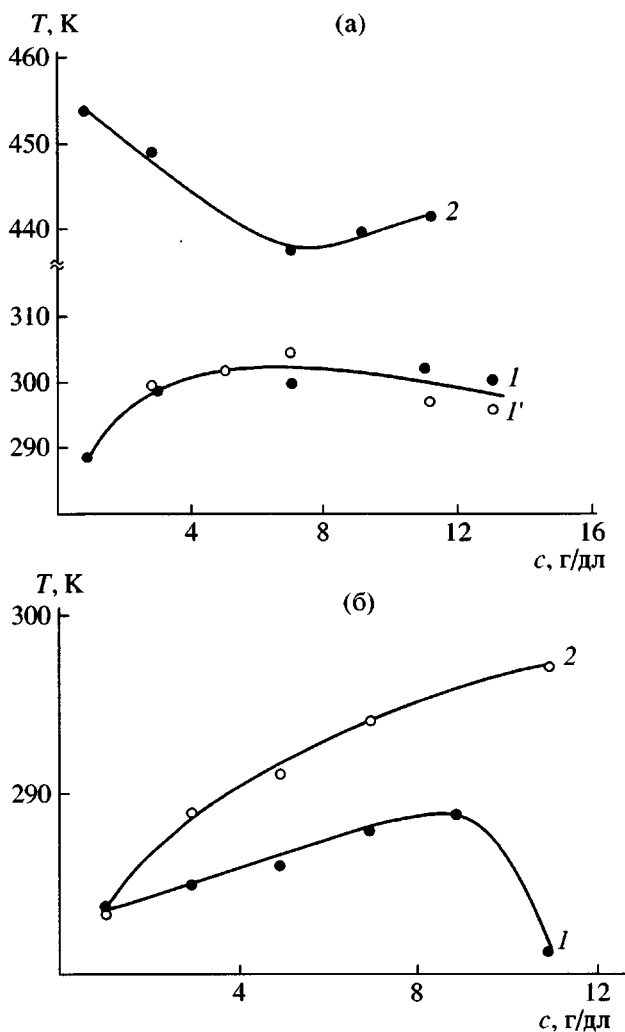


Рис. 4. Бинодальные кривые систем СКД–(толуол–этилацетат) (а) и СКИ–(толуол–этилацетат) (б). а: $\dot{\gamma} = 0$ (1, 2) и 670 c^{-1} (1'); б: $\dot{\gamma} = 0$ (1) и 670 c^{-1} (2).

массы ($M = 1.3 \times 10^6$) и ориентацией цепей по направлению течения. С ростом концентрации макромолекул в растворах этот эффект проявляется в большей степени, что связано с увеличением вязкости системы и напряжения сдвига.

На рис. 5 представлены бинодали системы (СКИ–СКД)–(толуол–этилацетат) (1/4 об. ч.). Видно, что данная система обладает ВКТР 313 К и НКТР 413 К. Причины фазового разделения данной системы, как при нагревании, так и при охлаждении те же, что и для системы СКД–(толуол–этилацетат). Добавление СКИ в растворы СКД приводит к увеличению ВКТР и и уменьшению НКТР.

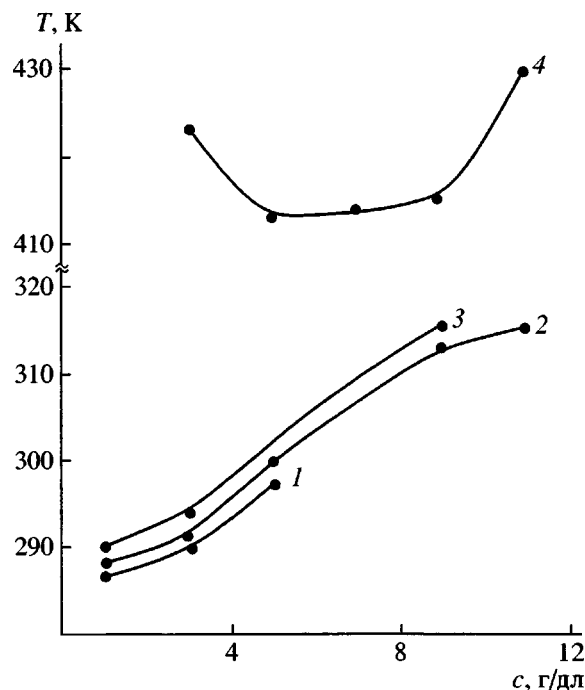


Рис. 5. Концентрационная зависимость $T_{ф,р}$ для системы (СКИ–СКД)–(толуол–этилацетат). $\dot{\gamma} = 150$ (1), 0 (2, 4) и 670 c^{-1} (3).

Для указанной системы также наблюдается инверсия влияния деформирования на фазовые переходы. При деформировании с малой $\dot{\gamma}$ уменьшается $T_{ф,р}$, что свидетельствует об улучшении взаимной растворимости компонентов; при деформировании с большой $\dot{\gamma}$ $T_{ф,р}$ возрастает, что указывает на ухудшение взаимодействия полимеров с растворителем. Наиболее явно это следует из рис. 3. Обнаруженное явление связано с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов, описанных выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
2. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
3. Вишневков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

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. Вшивков С.А., Русина Е.В., Гурьев А.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 2002. Т. 44. № 3. С. 504.
7. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров.* М.: Химия, 1978.
8. Freeman P.J., Rowlinson J.S. // *Polymer.* 1960. V. 1. № 1. P. 20.
9. Иоффе Б.В. *Рефрактометрические методы в химии.* Л.: Химия, 1974.
10. Ван-Кревелен Д.В. *Свойства и химическое строение полимеров.* М.: Химия, 1976.
11. Wolf В., Кулезнев В.Н., Пожарнова Н.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 7. С. 1212.

Thermodynamics of Solutions of Blends of Diene Rubbers under Deformation

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

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

Abstract—Phase transitions in solutions of SKMS-10 in ethyl acetate and butyl acetate, an SKMS-10–SKN-18 blend in ethyl acetate, and SKD, SKI, and an SKI–SKD blend in a toluene–ethyl acetate mixture were studied under static conditions and in an applied shearing field using the methods of cloud points and viscometry. It was shown that rubber solutions undergo phase separation upon both heating and cooling. When SKI is added to SKD solutions, a UCST increases and an LCST decreases. Deformation of the systems at a shear rate up to 600 s⁻¹ shows virtually no effect on phase transitions in SKD solutions but leads to a rise in temperatures of phase transitions in SKI and SKMS-10 solutions. For solutions of the SKMS-10–SKN-18 and SKI–SKD blends, the inversion of the effect of the shearing field on the solubility of components is observed: at low shear rates, solubility is enhanced, while at high shear rates, this parameter worsens.