

УДК 541(64+24):532.73

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКУЮ ВЯЗКОСТЬ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА

© 2008 г. А. Р. Халимов*, М. И. Абдуллин*, Н. Н. Сигаева**, Ю. Б. Монаков**

*Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

**Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 26.06.2007 г.
Принята в печать 30.10.2007 г.

Изучено гидродинамическое поведение растворов этиленпропилендициклоалкинового сополимера в углеводородных растворителях. Показано, что температура оказывает существенно различное влияние на термодинамическое сродство ароматических и алифатических растворителей к макромолекулам сополимера. Термодинамическое качество ароматических растворителей по отношению к сополимеру и гидродинамический объем макромолекулярных клубков возрастают с увеличением температуры; алифатические растворители в этом отношении ведут себя противоположным образом.

Промышленное производство сополимеров на основе этилена и пропилена во всем мире из года в год увеличивается. Основные направления использования этиленпропилендициклоалкиновых каучуков (СКЭПТ) – автомобильная и шинная промышленность, производство резинотехнических изделий, герметиков, клеев, присадок к технологическим жидкостям [1, 2]. Переработка сополимера, а также некоторые направления его использования связаны со стадией растворения и применением растворов СКЭПТ в органических растворителях. Это ведет к необходимости изучения свойств растворов СКЭПТ, в том числе гидродинамических.

В работе [3] определена растворимость двойных и тройных сополимеров, а также вязкость растворов в гексане, циклогексане, изооктане, толуоле, 1-хлорбутане, хлороформе и ТГФ. Установлено, что этиленпропиленовый сополимер умеренно растворяется в указанных растворителях, а макромолекулярный клубок сжимается при низкой температуре, при высокой температуре, наоборот, размер клубка увеличивается. В работе [4] изучены разбавленные растворы сополиме-

ров в углеводородных растворителях в интервале –10...+50°C. Сольватирующая способность алифатических растворителей по отношению к аморфным сополимерам, определенная по вязкости, медленно уменьшалась с ростом температуры, тогда как аналогичная характеристика для ароматических растворителей незначительно улучшалась до 20°C, а затем оставалась постоянной или постепенно уменьшалась [4].

Гидродинамические свойства растворов СКЭПТ мало освещены в литературе, а выводы часто противоречивы [3–7].

В настоящей работе изучено влияние химической природы растворителя на гидродинамическое поведение растворов СКЭПТ.

Использовали СКЭПТ производства Открытого акционерного общества “Уфаоргсинтез” с содержанием дициклоалкиновых звеньев 6.3 мас. %, пропиленовых звеньев – 42.6 мас. %, этиленовых звеньев – 51.1 мас. %. Растворителями служили гексан, изооктан, бензол, толуол.

Вязкость разбавленных растворов СКЭПТ в указанных выше растворителях определяли с помощью вискозиметра Убелоде при 20–60°C. Характеристическую вязкость $[\eta]$ рассчитывали пу-

E-mail: Khalimov@prom-servis.ru (Халимов Азамат Рашитович).

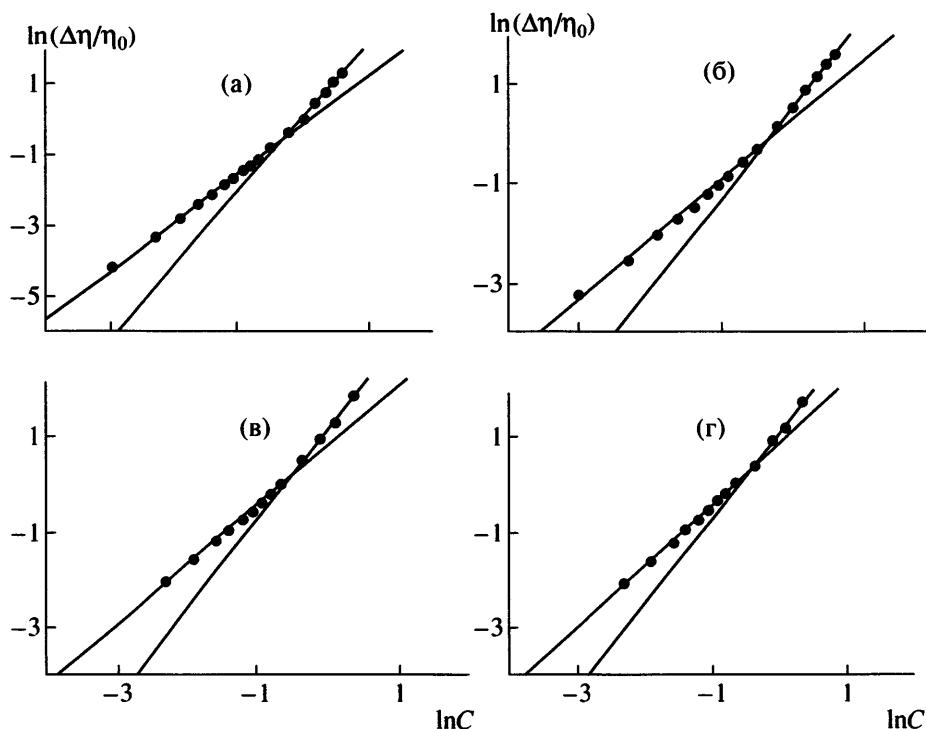


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной вязкости растворов СКЭПТ в бензole (а), толуоле (б), гексане (в) и изооктане (г) при 20°C.

тем двойной экстраполяции зависимостей $\eta_{уд}/c$ и $\ln\eta_{отн}/c$ к $c \rightarrow 0$, где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, c – концентрация раствора [8].

Фракционирование СКЭПТ осуществляли методом дробного осаждения из раствора. В качестве растворителя использовали циклогексан, осадителя – метанол. Получено 22 фракции сополимера. Выход фракций составил 94%. Спектры ИК и ЯМР ^{13}C фракций СКЭПТ практически совпадали со спектрами исходного сополимера, что свидетельствовало об идентичности микроструктуры и строения макромолекул фракций и исходного полимера. Средневязкостная ММ нефракционированного СКЭПТ составила 5.3×10^4 .

Размер макромолекулярных клубков в растворе, а следовательно, и вязкость растворов полимеров, помимо температуры, химической природы и ММ полимера, зависят от взаимодействия макромолекул с растворителем [9]. Растворитель может существенно влиять на высоту энергетического барьера активации внутримолекулярного вращения и, как следствие, на степень свернутости макромолекул [10].

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости удельной вязкости растворов СКЭПТ в двойных логарифмических координатах. Видно, что зависимости описываются двумя прямыми, представляющими собой касательные к начальному и конечному участку кривых, пересекающиеся в точке кроссовера C^* [11], которая соответствует переходу от разбавленного раствора не взаимодействующих между собой молекул к системе перекрывающихся клубков в умеренно концентрированной области. Полученные значения точки кроссовера для растворов СКЭПТ (табл. 1) позволяют констатировать, что природа растворителя сильно влияет на размеры макро-

Таблица 1. Температурная зависимость точки кроссовера C^* растворов СКЭПТ

Растворитель	Значения C^* , г/дл				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Толуол	0.8	0.8	0.7	0.7	0.6
Бензол	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8
Гексан	0.5	0.6	0.6	0.7	0.7
Изооктан	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7

Таблица 2. Влияние природы растворителя на характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов СКЭПТ и температурный коэффициент вязкости $d\ln[\eta]/dT$

Растворитель	Значения $[\eta]$, дл/г					$d\ln[\eta]/dT \times 10^3$
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	
Толуол	0.70	0.73	0.77	0.80	0.84	4.6
Бензол	0.29	0.32	0.35	0.38	0.41	8.6
Гексан	1.09	1.04	0.99	0.94	0.89	-5.1
Изооктан	1.19	1.14	1.09	1.04	1.00	-4.3

клубка. В растворах СКЭПТ в гексане и изооктане (при 20°C) точка кроссовера проявляется при более низких концентрациях полимера (0.5 г/дл), чем в среде толуола (0.8 г/дл) и бензола (1.2 г/дл). Это может быть связано с тем, что перекрывание макроклубков в алифатических растворителях начинается при меньшей концентрации СКЭПТ в растворе, поскольку в растворителях с высоким сродством к сополимеру размер макромолекуллярных клубков увеличивается. При понижении температуры с 20 до 60°C точка кроссовера в алифатических растворителях сдвигается в область больших концентраций (с 0.5 до 0.7 г/дл). В ароматических растворителях, напротив, происходит смещение точки кроссовера в область низких концентраций – с 0.8 до 0.6 г/дл в растворе толуола и с 1.2 до 0.8 г/дл в среде бензола. Наблюдаемая картина, по-видимому, обусловлена уменьшением размеров клубков макромолекул СКЭПТ в гексане и изооктане, и наоборот, их увеличением в ароматических растворителях с ростом температуры.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли для растворов с концентрацией ниже точки кроссовера (0.05–0.5 г/дл), при которой полимерные молекулы в растворе находятся в виде отдельных макроклубков. Значения характеристической вязкости растворов заметно различаются (табл. 2), что свидетельствует о неодинаковых размерах клубков макромолекул СКЭПТ в различных растворителях. Характеристическая вязкость растворов сополимера при 20°C в изооктане (1.2 дл/г) и гексане (1.1 дл/г) выше, чем в толуоле (0.7 дл/г) и бензоле (0.3 дл/г).

В среде алифатических растворителей (гексане и изооктане) характеристическая вязкость растворов сополимеров понижается с увеличением

температуры (табл. 2), т.е. растворы СКЭПТ в гексане, изооктане имеют отрицательный температурный коэффициент вязкости. Это указывает на то, что для изученных систем характерна НКТС [9].

Существенно иная картина наблюдается для растворов СКЭПТ в ароматических углеводородах – характеристическая вязкость растворов сополимера в таких растворителях (бензole, толуоле), наоборот, повышается с ростом температуры (табл. 2). Растворы СКЭПТ в ароматических углеводородах имеют положительный температурный коэффициент вязкости (табл. 2), что характерно для систем с ВКТС [9]. Это согласуется с предположением о более высоком сродстве к СКЭПТ изооктана и гексана по сравнению с толуолом и бензолом.

Использованные в работе растворители можно расположить в такой последовательности по мере увеличения температурных коэффициентов: гексан < изооктан < толуол < бензол.

Для расчета характеристической вязкости полимера в θ -растворителе $[\eta]_\theta$ использовали подход, предложенный Штокмайером и Фиксманом [10], согласно которому связь между $[\eta]$ и M_η выражается уравнением

$$[\eta]/M_\eta^{1/2} = K_\theta + 0.51\Phi_\theta B M_\eta^{1/2}, \quad (1)$$

где K_θ – коэффициент уравнения Марка–Куна–Хаувинка [10]

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2} \quad (2)$$

Для нахождения зависимости $[\eta]/M_\eta^{1/2}$ от $M_\eta^{1/2}$ были выделены узкие фракции СКЭПТ.

Из определенных в растворе циклогексана (25°C) значений $[\eta]$ фракций сополимера по уравнению Марка–Куна–Хаувинка [12] были рассчитаны величины M_{η} фракций сополимера и нефракционированного СКЭПТ:

$$[\eta] = 4.55 \times 10^{-4} M_{\eta}^{0.75} \quad (3)$$

Коэффициент $K_0 = 3.6 \times 10^{-3}$ был найден как отрезок, отсекаемый на оси ординат прямолинейной зависимости $[\eta]/M_{\eta}^{1/2}$ от $M_{\eta}^{1/2}$ (рис. 2).

Характеристическую вязкость СКЭПТ в θ -растворителе – $[\eta]_0 = 0.83$ [10] определяли по уравнению (2).

Параметром возмущения размеров макромолекул в результате взаимодействия с растворителем может служить фактор расширения радиуса по вязкости α_{η}^3 [8]:

$$\alpha_{\eta}^3 = [\eta]/[\eta]_0 \quad (4)$$

В алифатических растворителях фактор расширения радиуса по вязкости α_{η}^3 макромолекулярного клубка СКЭПТ уменьшается с повышением температуры (табл. 3). Для растворов СКЭПТ в бензоле, толуоле, наоборот, повышение температуры от 20 до 60°C приводит к увеличению фактора расширения радиуса по вязкости α_{η}^3 . Толуол и бензол, для которых фактор расширения радиуса по вязкости $\alpha_{\eta}^3 < 1$, являются для СКЭПТ термодинамически плохими растворителями в интервале 20 – 60°C в отличие от термо-

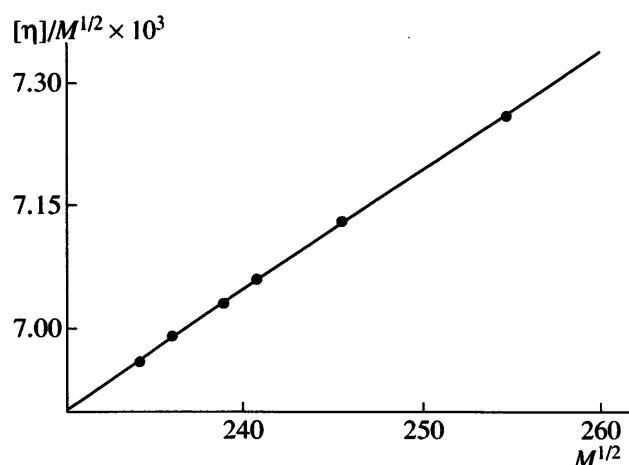


Рис. 2. Зависимость Штокмайера–Фиксмана для растворов СКЭПТ в циклогексане при 20°C .

намически хороших растворителей – гексана и изооктана.

Таким образом, гидродинамические свойства растворов СКЭПТ существенно зависят от природы растворителя. Алифатические и ароматические углеводороды обладают заметно неодинаковым термодинамическим сродством к макромолекулам сополимера. По мере повышения температуры термодинамическое качество алифатических растворителей ухудшается, интенсивность взаимодействия СКЭПТ с растворителем снижается и гидродинамический объем клубков макромолекул уменьшается. Совершенно иная картина наблюдается в случае растворов СКЭПТ в ароматических углеводородах. Термодинамическое качество ароматических растворителей с увеличением температуры улучшается, интенсивность взаимодействия СКЭПТ с растворите-

Таблица 3. Влияние природы растворителя на фактор расширения радиуса по вязкости α_{η}^3 макромолекул СКЭПТ

Растворитель	Значения α_{η}^3				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Толуол	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0
Бензол	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5
Гексан	1.3	1.3	1.2	1.1	1.1
Изооктан	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2

рителем возрастает и гидродинамический объем клубков макромолекул увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусыгин В.М., Дьяконов Г.С., Минскер К.С., Берлин Ал.Ал. // Сумма технологий. 2000. № 4. С. 48.
2. Ceni J., De P.P., Bhowmick A.K., De S.K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Т. 82. № 13. Р. 3304.
3. Chiantore O., Guaita M., Caldari S. // *11 Conv. ital. sci. e tecnol. macromol.* Torino, 1993. Р. 681.
4. Sen A. // *Macromolecules.* 1990. Т. 23. № 9. Р. 2519.
5. Конькова С.В., Адамова Л.В. // 10 Всерос. студенческая науч. конф., посвященная 80-летию Уральского государственного университета, "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Екатеринбург, 2000. С. 256.
6. Cinquina P., Gianotti G., Borghi D. // *Polym. Commun.* 1990. Т. 31. № 1. Р. 30.
7. Ciampa G. // *Chim. e Ind. Milan.* 1959. Т. 41. Р. 984.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Noboru T., Randolph S. // *Rubber Chem. Technol.* 1969. V. 42. № 3. Р. 944.
10. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1988.
11. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
12. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
13. Карасев В.Н. Дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский нефтяной ин-т, 1974.

Effect of Solvent Nature on Intrinsic Viscosity of an Ethylene–Propylene–Dicyclopentadiene Copolymer

A. R. Khalimov^a, M. I. Abdullin^a, N. N. Sigaeva^b, and Yu. B. Monakov^b

^a Bashkortostan State University,

ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

^b Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,

pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

e-mail: Khalimov@prom-servis.ru

Abstract—The hydrodynamic behavior of solutions of the ethylene–propylene–dicyclopentadiene copolymer in hydrocarbon solvents has been studied. It has been shown that the effects of temperature on the thermodynamic affinities of aromatic and aliphatic solvents for copolymer macromolecules are substantially different. The thermodynamic quality of aromatic solvents relative to the copolymer and the hydrodynamic volume of macromolecular coils increase with temperature; the aliphatic solvents show quite a reverse behavior.