

УДК 691.173:665.775.4

А. В. ЗАГОРОДНЯЯ^а, А. И. ГРИЦУК^б, И. В. МАРТЫНЮК^б^а ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет», ^б ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАСТВОРЕНИЯ ДИВИНИЛСТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА В УГЛЕВОДОРОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Аннотация. Статья посвящена изучению кинетики и механики растворения полимера и его совместимости с углеводородным растворителем. Исследуются термодинамические критерии системы полимер-растворитель, а также связь термодинамических параметров растворения с основными элементами структуры растворяющегося полимера. Установлены температурно-временные зависимости растворимости полимера; растворение дивинилстирольного полимера происходит только при повышенных температурах в бензине, когда энергия взаимодействия достаточно высока. Показано, что неполярный блок-сополимер ДСТ-30-01 хорошо смешивается с неполярным предельным углеводородом (бензином) в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: дивинилстирольный блок-сополимер, бензин, полимерно-битумное вяжущее, макромолекула, растворение.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Процессы совместимости полимеров с низкомолекулярными жидкостями, приводящие к набуханию и растворению полимеров, имеют большое практическое значение как на стадии приготовления полимерно-битумного вяжущего (ПБВ), так и при удобоукладываемости и уплотняемости смесей. Только при полной растворимости полимера в углеводородном растворителе можно получить существенное улучшение структуры, а, следовательно, и свойств ПБВ.

Очевидно, для решения вопроса о том, в какой жидкости данный полимер растворяется и по отношению к какой жидкости он устойчив, следует хорошо знать закономерности взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, т. е. использовать для оценки совместимости строгие термодинамические критерии. Это позволит понять причины этого сродства, оценить термодинамическую устойчивость системы полимер-растворитель и ее изменение с температурой, а также связать термодинамические параметры растворения с основными элементами структуры растворяющегося полимера, т. е. молекулярной массой, фазовым состоянием, гибкостью цепей и т. д.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Первая попытка теоретического рассмотрения процесса совместимости полимера с растворителем принадлежит С. Н. Журкову [1], который связывал этот процесс с механизмом стеклования полимера. Он полагал, что температура стеклования полярного полимера определяется взаимодействием полярных групп соседних цепей. При проникании молекул пластификатора в полимерную матрицу между ними и сегментами цепи возникают силы притяжения. Эти силы притяжения уменьшают действие когезионных сил между полимерными макромолекулами, увеличивают сегментальную подвижность, понижая тем самым величину температуры стеклования. Снижение температуры стеклования должно быть пропорционально числу молей введенного растворителя (правило С. Н. Журкова):

$$\Delta T_c = k \cdot n, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности;
 n – число молей растворителя.

Для пластификации малополярных и неполярных полимеров В. А. Каргиным и Ю. М. Малинским [2] было предложено уравнение (правило объёмных концентраций), согласно которому снижение температуры стеклования должно быть пропорционально объёмной доле пластификатора ϕ_1 :

$$\Delta T_c = k \cdot \phi_1, \quad (2)$$

где ϕ_1 – объёмная доля пластификатора.

Взаимодействие пластификатора и полимера учитывает теория В. И. Канига [3], основанная на представлениях о свободных объёмах. В. И. Канинг предполагал, что свободный объём возрастает с увеличением размера молекулы растворителя. Следовательно, теория предсказывает уменьшение пластифицирующего действия с увеличением молекулярной массы полимера.

Очень большое влияние на температуру стеклования пластифицированной системы оказывает форма и расположение молекул растворителя. При прочих равных условиях значительно эффективнее растворители с гибкими молекулами, способные принимать различные формы, количественно это впервые показано в работах Дж. В. Гиббса и Ди Марцио [4]. Теория предсказывает влияние химической природы пластификатора на снижение температуры стеклования.

ФОРМУЛИРОВКА ЦЕЛЕЙ

Целью настоящего исследования являлось изучение кинетики и механики растворения полимера в углеводородном растворителе (бензине) и исследование термодинамических параметров растворения с основными элементами структуры растворяющегося полимера.

В качестве объектов исследования были использованы блок-сополимер на основе стирола и бутадиена марки ДСТ-30-01 производства ОАО «Воронежский завод синтетического каучука», в качестве пластификатора был выбран бензин неэтилированный марки Б-70 «Калоша» в соответствии с ГОСТ 2084 «Бензины автомобильные».

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА ИССЛЕДОВАНИЯ

Взаимодействие блок-сополимера ДСТ-30-01 с углеводородным растворителем (бензином) обычно начинается с набухания. Процесс набухания состоит в поглощении растворителя веществом, при котором происходит проникновение небольших молекул растворителя в полимерную матрицу дивинилстирола. Внутри- и межмолекулярные силы взаимодействия в полимерной матрице постепенно заменяются силами, действующими между молекулами растворителя (бензин) и сегментами полимерной цепи (ДСТ-30-01). При постепенной диффузии молекул растворителя в полимерную матрицу дивинилстирола все большее количество сегментов полимерной молекулы растворяются молекулами бензина, при этом сегменты разворачиваются, объём полимерной матрицы ДСТ-30-01 увеличивается. Такое набухание называют внутримолекулярным, при этом расстояние между макромолекулами увеличивается, связи между ними ослабевают, и если эти связи становятся меньше осмотических сил, то макромолекулы будут диффундировать в растворитель, т. е. набухание перейдет в растворение [5].

Для линейного блок-сополимера ДСТ-30-01 характерно неограниченное набухание, при котором отсутствует предел набухания, с течением времени полимер поглощает все большее количество жидкости и в результате набухание переходит в растворение. Особенность растворения полимера состоит в том, что смешиваются компоненты, размеры молекул которых различаются в тысячи раз; отсюда и разная подвижность молекул. Подвижность молекул низкомолекулярной жидкости очень велика. При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, прежде всего в пространство между элементами макромолекул. При этом процесс сопровождается раздвижением длинных цепных макромолекул, которые вследствие большого размера чрезвычайно медленно проникают в среду молекул низкомолекулярной жидкости (бензина) [6]. Следовательно, процесс растворения полимеров разделен во времени: растворению всегда предшествует набухание.

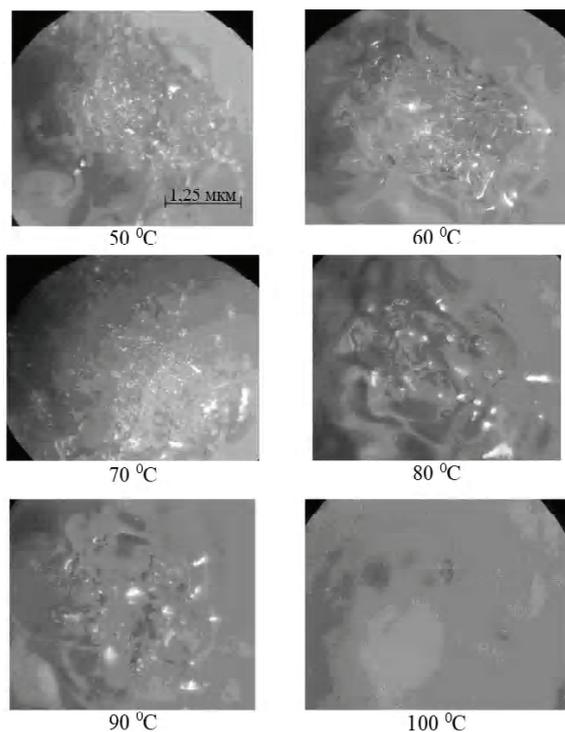


Рисунок 1 – Кинетика и механика растворения полимера DST-30-01 в бензине в зависимости от температуры.

Данные микроскопические наблюдения на рис. 1 показывают, что при температуре начиная с 50 °С размеры частицы блок-сополимера DST-30-01 увеличиваются. Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует с слоем чистой низкомолекулярной жидкости – бензине. Через некоторый промежуток времени, когда цепи полимера DST-30-01 уже достаточно раздвинуты, они начинают медленно диффундировать в растворитель (бензин). Возникает слой более разбавленного раствора, сосуществующий с слоем более концентрированного раствора. По истечении некоторого времени концентрации обоих слоев делаются равными – слои сливаются, образуя однофазную гомогенную систему.

О потенциальной совместимости можно судить по параметру растворимости. При близких значениях этого параметра, зависящего от химического строения компонентов, можно ожидать взаимной растворимости. В качестве признака, определяющего взаимное растворение веществ, была принята близость энергии межмолекулярного взаимодействия. Блок-сополимер DST-30-01 является неполярным полимером, т. е. обладает нулевым дипольным моментом, соответственно хорошо смешивается с неполярным предельным углеводо-

родом (бензином) в широком диапазоне температур, между ними действуют только дисперсионные силы.

Механизм растворения дивинилстирольного блок-сополимера заключается в отделении цепей друг от друга и их диффузии в фазу растворителя (бензина). Этому способствует гибкость цепи. Гибкая цепь может перемещаться по частям, ее звенья способны обмениваться местами с молекулами растворителя, ее диффузия осуществляется последовательным перемещением групп звеньев, что не требует больших затрат энергии на преодоление межмолекулярных взаимодействий [7]. Поэтому большой гибкостью обладают цепи неполярного полимера (DST-30-01), которые способны взаимодействовать с неполярной жидкостью (бензином).

Энергия межмолекулярного взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени, поэтому самые незначительные изменения в расстояниях, т. е. в плотности упаковки макромолекул дивинил-стирольного полимера, могут резко изменить энергию взаимодействия. Плотно упаковываться могут и очень гибкие, и очень жесткие цепи, но это по-разному сказывается на растворимости.

Структурно термоэластопласты типа СБС марки DST-30-01 содержат концевые полистирольные блоки с молекулярной массой 15...20 тыс. и центральный полибутадиеновый блок с молекулярной массой 50...70 тыс. Таким образом, одна макромолекула представляет собой сочетание жестких и гибких участков. Жесткие полистирольные участки (домены) разных макромолекул образуют плотные упакованные структуры в матрице эластичных полибутадиеновых блоков. Домены полистирола существенно упрочняют всю систему, играя роль активного наполнителя [8].

Значительное влияние на растворимость оказывает надмолекулярная структура блок-сополимера DST-30-01, т. к. кристаллические участки характеризуются плотной упаковкой макромолекул за счет большего числа межмолекулярных связей, разрушить которые при комнатной температуре затруднительно. Растворяется дивинилстирольный полимер при повышенных температурах в бензине, когда энергия взаимодействия достаточно высока. Растворение полимера зависит от того, в аморфном или кристаллическом состоянии он находится. Так как дивинилстирольный блок-сополимер находится в кристаллическом состоянии, его растворение невозможно до тех пор, пока он не примет фазовое состояние растворителя (бензина), поэтому для ускорения процесса растворения дивинилстирола необходимо нагревание. На рис. 2 показана температурная зависимость времени растворения полимера от

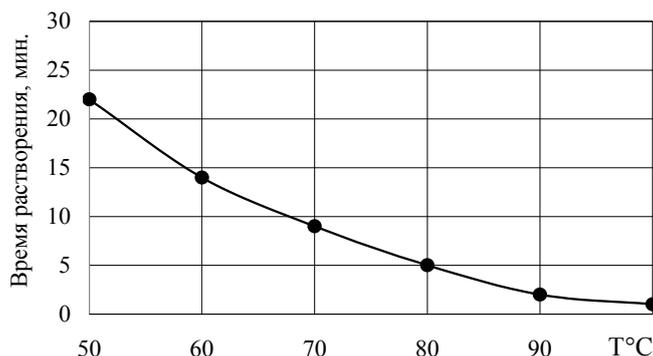


Рисунок 2 – Диаграмма зависимости времени растворения блок-сополимера ДСТ-30-01 в бензине от температуры.

температуры в углеводородном растворителе (бензине). Чем больше температура нагрева полимера ДСТ-30-01 в бензине, тем быстрее происходит процесс растворения, так, например, при температуре 100 °C растворение происходит через 2 мин.

В процессе растворения взаимодействие между молекулами растворяемого вещества ослабляется и заменяется взаимодействием между молекулами растворенного вещества – блок-сополимера ДСТ-30-01 и растворителя – бензин. За счет этого в истинном разбавленном растворе практически отсутствует взаимодействие между молекулами полимера растворенного вещества, молекулы полимера равномерно распределены между молекулами бензина [9].

ВЫВОДЫ

Установлено, что температурно-временная зависимость растворимости полимера ДСТ-30-01 в бензине наблюдается при повышенных температурах, чем больше температура нагрева, тем быстрее идет процесс растворения, т. е. когда энергия взаимодействия достаточно высока. Показано что неполярный блок-сополимер ДСТ-30-01 хорошо смешивается с неполярным предельным углеводородом (бензином) в широком диапазоне температур.

С изменением температуры происходит непрерывное изменение всех термодинамических параметров растворения, что отражает изменения в межмолекулярном взаимодействии и структуре блок-сополимера ДСТ-30-01 и растворителя (бензина).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журков С. Н. Замечания по поводу статьи И. Е. Курова, В. А. Степанова [Текст] / С. Н. Журков // Физика твердого тела. – 1962. – Т. 4, Вып. 11. – С. 3352–3354.
2. Каргин, В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров [Текст] / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – Издание второе. – М.: изд-во Химия, 1967. – 232 с.
3. Каргин, В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров [Текст] / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1960. – 175 с.
4. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы с добавками в дорожном строительстве [Текст] / Всемирная дорожная ассоциация. Технический комитет «Нежесткие дороги» (S8) // Пер. с франц. В. А. Золотарева, инж. Л. А. Беспаловой; Под общ. ред. д. т. н. В. А. Золотарева, д. т. н. В. И. Братчуна. – Харьков: Изд-во ХНАДУ, 2003. – 229 с.
5. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст]: учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с: ил. ISBN 5-7245-0244-5.
6. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров [Текст]: учебное пособие для вузов / А. А. Тагер. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1968. – 536 с., ил.
7. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров [Текст]: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп.; под ред. А. А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
8. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров [Текст] / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: «КолосС», 2007. – 367 с.
9. Слепнева, Л. М. Физикохимия полимеров [Учебное электронное издание]: учебно-методический комплекс для студентов специальности: 1-36 20 02 «Упаковочное производство» направление: 1-36 20 02-01 «Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)» / Л. М. Слепнева. – Минск: БНТУ, 2014. – 128 с.

Получено 18.12.2018

А. В. ЗАГОРОДНЯ ^a, А. І. ГРИЦУК ^b, І. В. МАРТИНЮК ^b
ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ РОЗЧИНЕННЯ ДИВІНІЛСТИРОЛЬНОГО
БЛОК-СОПОЛІМЕРУ В ВУГЛЕВОДНЕВОМУ РОЗЧИНІ

^a ДООУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет», ^b ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Стаття присвячена вивченню кінетики і механіки розчинення полімеру і його сумісності з вуглеводневим розчинником. Досліджуються термодинамічні критерії системи полімер-розчинник, а також зв'язок термодинамічних параметрів розчинення з основними елементами структури розчинності полімеру. Встановлено температурно-часові залежності розчинності полімеру; розчинення дивинілстирольного полімеру відбувається тільки при підвищених температурах в бензині, коли енергія взаємодії досить висока. Показано, що неполярний блок-сополімер ДСТ-30-01 добре змішується з неполярним граничним вуглеводнем (бензином) в широкому діапазоні температур.

Ключові слова: дивинілстирольний блок-сополімер, бензин, полімерно-бітумне в'язуче, макромолекула, розчинення.

ANASTASIA ZAGORODNYAYA ^a, ANDREY GRITSUK ^b, IRINA MARTYNYUK ^b
RESEARCH OF DYNAMICS OF DISSOLUTION DIVINYL – STYRENE BLOCK
COPOLYMER IN HYDROCARBON SOLVENT

^a SEI «Lugansk National Agrarian University», ^b Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. Article is devoted to studying of a kinetics and mechanics of dissolution of polymer and its compatibility with hydrocarbon solvent. Thermodynamic criteria of a system polymer-solvent and also communication of thermo dynamical coordinates of dissolution with basic elements of structure of the dissolved polymer are investigated. Temperature time profiles of solubility of polymer are established; dissolution divinyl – styrene polymer happens only at elevated temperatures in gasoline when interaction energy is rather high. It is shown that unpolar DST-30-01 block copolymer well mixes up with unpolar saturated hydrocarbon (gasoline) in broad temperature range.

Key words: divinyl-styrene block copolymer, gasoline, polymeric and bituminous knitting, a macromolecule, dissolution.

Загородня Анастасія Вікторівна – аспірантка кафедри землеустрою, будівництва автомобільних доріг і геодезії ГОУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет». Научні інтереси: розробка теоретичних положень о закономірностях формування структури і фізико-механічних властивостей литого асфальтополімерсеробетону.

Грицук Андрій Ігорович – магістрант кафедри автомобільних доріг та аеродромів ГОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Научні інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівельних робіт.

Мартинюк Ірина Васильівна – магістрант кафедри автомобільних доріг та аеродромів ГОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Научні інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівельних робіт.

Загородня Анастасія Вікторівна – аспірантка кафедри землеустрою, будівництва автомобільних доріг і геодезії ДООУ «Луганський національний аграрний університет». Наукові інтереси: розробка теоретичних положень про закономірності формування структури і фізико-механічних властивостей литого асфальтополімерсеробетону.

Грицук Андрій Ігорович – магістрант кафедри автомобільних доріг та аеродромів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівельних робіт.

Мартинюк Ірина Васильівна – магістрант кафедри автомобільних доріг та аеродромів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівельних робіт.

Zagorodnyaya Anastasia – post-graduate student, Land Management, Road Construction and Geodesy Department, State Educational Institution of Higher Vocational Education «Lugansk National Agrarian University». Scientific

interests: development of theoretical provisions on the regularities of the formation of structure and physic and mechanical properties of guss asphalt.

Gritsuk Andrey – Master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: getting of technologically and durable road concrete for construction of constructive layers of non-rigid road cloths.

Martynyuk Irina – Master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: getting of technologically and durable road concrete for construction of constructive layers of non-rigid road cloths.