

УДК 541.64:536.7

**ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ
ПОЛИМЕР — МОНОМЕР**

Подосенова Н. Г., Будтов В. П.

Даны соотношения для расчета полной концентрации полимера в системе, концентраций и объема фаз, конверсии инверсии фаз и коэффициента распределения реагентов по фазам. Названные параметры определяют эффективность упрочнения жесткого полимера включением эластической фазы (ударопрочные пластики). Аналитическая форма соотношений имеет предсказательную силу и позволяет в явном виде выявить параметры полимеризуемых реагентов и образующихся продуктов, определяющих структуру композитного материала.

Известно [1, 2], что эффект упрочнения жесткого полимера путем включения эластомера зависит от степени его диспергирования и адгезии на границе фаз. Свойства материалов, полученных на основе взаимопроникающих сеток, также зависят от степени однородности [3]. Основной контрол морфологии, структуры отдельных фаз является исследование фазовых равновесий в системах полимер — мономер, при этом основное внимание исследователей уделяется вопросам управления процессом фазового разделения. Причиной эволюции фазового состояния полимеризующейся системы является непрерывное изменение химической природы, ММ и концентрации полимерных компонент.

Несмотря на то что исследованию фазового равновесия таких систем посвящено значительное число исследований (обзор дан в работах [1—3]), тем не менее развитые модели и теории не всегда позволяют связать топомеханические особенности процесса полимеризации и формирования структуры с параметрами термодинамического взаимодействия между компонентами. Значительные успехи¹ в управлении формированием фазовой структуры композиционных материалов в процессе их получения достигнуты при изучении фазового равновесия системы каучук — эпоксидные полимеры [4]. Показано, что кинетические условия формирования фазовой структуры эпоксидных компонент определяются соотношением скоростей химических реакций отверждения и взаимной диффузии компонент.

В данной работе проведено исследование фазового разделения полимеризующейся системы ПБ — стирол и получены соотношения, описывающие в аналитической форме влияние кинетики процесса (степени конверсии X) и термодинамических свойств компонент на параметры фазовой структуры. Адекватность соотношений проверена с использованием имеющихся в литературе данных, полученных для модельных смесей [5] и реальной полимеризующейся системы [6].

Модельные трехкомпонентные системы. Расчет спинодали трехкомпонентной системы (растворитель (1) — полимер (2) — полимер (3)) выполнен по соотношениям, полученным ранее в работе [7] для трехкомпонентной смеси (полимер — полимер — растворитель) переменного состава

$$\varphi_c = \frac{|\langle \varepsilon \rangle| m_w}{B - m_w}, \quad (1)$$

где определяющие параметры равны $\langle \varepsilon \rangle m_w = \varepsilon_2 m_2 x_2 + \varepsilon_3 m_3 x_3$; $m_w = m_2 x_2 +$

¹ Здесь нас более всего будут интересовать ударопрочные системы.

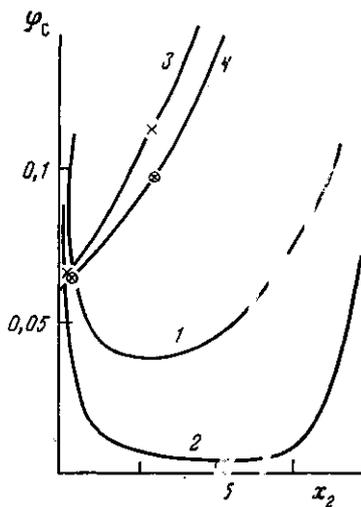


Рис. 1

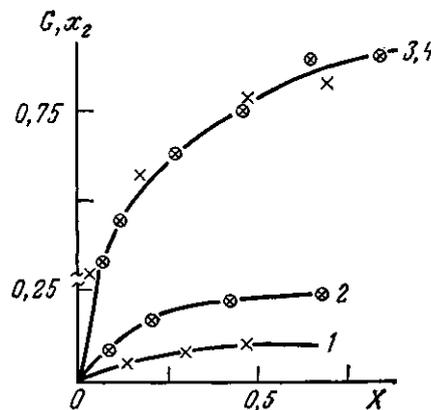


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости φ_c (1, 2) и φ (3, 4) от X_2 . $m_2=2000$, $m_3=100$ (1, 2) или $m_2=2000$, $m_3=1600$ (2, 4)

Рис. 2. Зависимости G (1, 2) и x_2 (3, 4) от X по данным работ [5, 6]. Значения вязкости по Муни 5 (1, 3) или 52 (2, 4)

$+m_3x_3$; $\varepsilon_i=2\chi_{i3}-1$, а основная величина, характеризующая φ_c , составит $V=Em_2m_3x_2x_3$; $E=\chi_{23}^2+(\chi_{13}-\chi_{12})^2$. Здесь χ_{ij} — эмпирический параметр, характеризующий взаимодействие компонентов среды; x_2 и x_3 — состав полимерной смеси; m_2 и m_3 — отношение мольных объемов полимеров и растворителя; ε_2 и ε_3 — значения приведенных исключенных объемов для полимерных компонентов; $\varphi_i=x_i\varphi$ — концентрация полимерных компонентов. Она связана с полной концентрацией полимеров φ в растворе, i — номер компонента. Соотношение (1) справедливо для области малых концентраций полимерных компонентов и $\langle\varepsilon\rangle<0$ (хороший растворитель).

На рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты анализа фазового равновесия трехкомпонентной смеси, моделирующей полимеризационную систему (стирол — ПС — ПБ) при малых конверсиях, когда можно пренебречь изменениями химических и термодинамических свойств компонентов. Расчеты выполнены для двух образцов *цис*-ПБ, имеющих широкое применение при синтезе ударопрочных полимеров и различающихся по ММ (табл. 1). Вариация ММ, согласно работе [6], позволяет существенным образом влиять на микроструктуру продукта и ударную вязкость. При расчете использованы значения χ_{ij} полимерных компонентов, приведенные в работе [8].

Из рис. 1 (кривые 1, 2) видно, что характер зависимостей концентрации спинодали от состава однотипен для рассматриваемых каучуков. Основное различие сосредоточено в значениях φ_c , при которых наступает фазовое разделение. Увеличение ММ каучука (в ~ 10 раз) приводит к сни-

Таблица 1

Значения параметров компонентов и концентраций спинодали

x_2	m_w	B	$ \langle\varepsilon\rangle $	φ_c	x_2	m_w	B	$ \langle\varepsilon\rangle $	φ_c
0	100	0	0,3	—	0	1600	0	0,3	—
0,05	195	1130	0,29	0,061	0,05	1620	18 048	0,29	0,028
0,1	290	2160	0,28	0,043	0,1	1640	34 560	0,28	0,014
0,3	670	5040	0,24	0,037	0,3	1720	80 640	0,24	0,005
0,5	1050	6000	0,2	0,042	0,5	1800	96 000	0,2	0,0038
0,7	1430	5040	0,16	0,062	0,7	1880	80 640	0,16	0,0038

Примечание. В обоих случаях все параметры, кроме m_3 , одинаковы и равны $m_2=2000$; $\chi_{12}=0,45$; $\chi_{13}=0,35$; $\chi_{23}=0,33$.

жению φ_c в ~ 3 раза, т. е. сдвигает фазовое разделение в область меньших концентраций.

Полимеризующаяся система. Основное отличие кинетики фазового разделения в полимеризующейся системе заключается в том, что состав смеси и концентрация полимерных компонентов определяются кинетикой сополимеризации и полимеризации, а не путем увеличения содержания в смеси одного из полимерных компонентов. Зависимость полной концентрации полимерных компонентов от конверсии X описывается соотношением

$$\varphi = c_k + Xc_m, \quad c_k = 1 - c_m, \quad (2)$$

где c_k, c_m — концентрация каучука и мономера в весовых долях.

Зависимость x_2 от X приведена на рис. 2. Она рассчитана с использованием результатов селективного фракционирования продуктов сополимеризации стирола с *цис*-ПБ [6], выделенных на разной глубине превращения мономера (табл. 2)

$$x_2 = \frac{c_{\text{ПС-м}}}{c_{\text{ПС}_2} + c_k}, \quad c_{\text{ПС}_2} = c_{\text{ПС-п}} + c_{\text{ПС-м}} = Xc_m, \quad (3)$$

где $c_{\text{ПС-м}}, c_{\text{ПС-п}}$ — концентрации гомополистирола, формирующего фазу ПС, и привитого ПС, входящего в состав каучуковой фазы.

Нелинейность роста x_2 с X обусловлена уменьшением относительной значимости реакций, приводящих к образованию привитого ПС [6]. Экспериментальная зависимость x_2 — X и формула (2) использованы для расчета зависимостей φ — x_2 (рис. 1, кривые 3, 4), описывающих последовательность фазовых состояний в процессе терминирующей полимеризации стирола в присутствии ПБ при 120°.

Из рис. 1 видно, что при $X=0$ раствор каучука в стироле представляет собой однофазную систему. По мере расходования стирола и образования ПС кривые 3, 4 (рис. 1) пересекают спинопаль, а система попадает в область двухфазного состояния. Из анализа данных рис. 1 следует, что уже при $X \approx 0,01-0,04$ полимеризующаяся система находится в двухфазном состоянии. При этом каждая фаза обогащена одним из полимерных компонентов, и в пределе, когда отсутствует прививка стирола на каучук ($G=0$), содержание ПС в каучуковой фазе не превышает 0,01. Этот вывод имеет большое практическое значение: он открывает путь для описания влияния кинетики процесса полимеризации на величину объема фаз и концентрацию компонентов в фазах. В дальнейшем мы будем пренебрегать молекулярно растворенным ПС в ПБ.

Вводя эффективность прививки G , характеризующую отношение количества привитого ПС к общему количеству израсходованного мономера при конверсии X , получаем соотношения, описывающие зависимость полного содержания полимерных компонентов в фазах каучуковой φ' и ПС

Таблица 2

Экспериментальные результаты селективного фракционирования продуктов полимеризации стирола при 120° в присутствии ПБ [6]

Вязкость по Муни	X	$c_{\text{ПС-п}} \cdot 10^2$	$c_{\text{ПС-м}} \cdot 10^2$	$(c_{\text{ПС}_2} + c_k) \cdot 10^2$	x_2	G	Вязкость по Муни	X	$c_{\text{ПС-п}} \cdot 10^2$	$c_{\text{ПС-м}} \cdot 10^2$	$(c_{\text{ПС}_2} + c_k) \cdot 10^2$	x_2	G
5	0,057	2,5	35	10	0,32	0,05	52	0,039	0,2	3	8	0,37	—
	0,12	3,0		16	0,47	—		0,14	0,9	10	15	0,67	0,2
	0,28	3,9	20	29	0,670	0,07		0,17	1,0	12,5	18	0,70	—
	0,47	5,0	36	50	0,72	0,1		0,48	2,0	39	47	0,85	0,6
	0,645	4,4	58	67	0,87	0,15		0,70	6,0	55	66	0,83	—
	0,86	7,2	72	85	0,85	0,25		0,75	8,2	61	74	0,83	0,8

φ'' от X и G

$$V'\varphi' = c_k + Xc_m G, \quad V''\varphi'' = Xc_m(1-G), \quad (4)$$

где V' , V'' , φ' , φ'' — объемы и концентрации полимерных компонентов каучуковой и ПС-фаз.

Соотношения для расчета φ' , V' и φ'' , V'' были получены путем совместного решения уравнений, описывающих закон сохранения массы

$$\varphi = \varphi'V' + V''\varphi'', \quad V' + V'' = 1 \quad (5)$$

и соотношения концентрации полимеров в фазах

$$\varphi'/\varphi'' = \kappa, \quad \kappa = \sqrt{\frac{0,5 - \chi_{12}}{0,5 - \chi_{13}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}} \quad (6)$$

Подставляя соотношение (2) в формулы (5), окончательно получаем

$$\varphi' = c_k + Xc_m[\kappa - G(\kappa - 1)] \quad (7)$$

$$V' = \frac{c_k + Xc_m G}{c_k + Xc_m[\kappa - G(\kappa - 1)]} \quad (8)$$

Полученные соотношения (7) и (8) позволяют также описать влияние кинетики процесса на значения коэффициента распределения низкомолекулярных веществ в двухфазной системе K_m . Величина K_m дается формулой

$$K_m = \frac{1 - \varphi'}{1 - \varphi''} \quad (9)$$

Подставляя значения φ' и φ (из соотношений (6), (7)), окончательно получаем

$$K_m = \kappa \frac{1 - X[\kappa - G(\kappa - 1)]}{\frac{\kappa - c_k}{c_m} - X[\kappa - G(\kappa - 1)]} \quad (10)$$

Соотношение (8) позволяет описать также влияние кинетики процесса и термодинамических параметров компонентов на значение конверсии, при которой происходит инверсия фаз $X_{инв}$. При выводе соотношения для расчета $X_{инв}$ использовано предположение, что инверсия фаз наступает при равенстве объемов фаз

$$V' = V'' \quad (11)$$

Тогда, подставляя в соотношение (11) соответствующие выражения для V' и V'' , согласно соотношению (8), и решая уравнения относительно $X_{инв}$, получаем

$$X_{инв} = \frac{c_k}{c_m[\kappa - G(\kappa + 1)]} \quad (12)$$

Полученные соотношения (7), (8), (10), (12) имеют аналитическую форму и позволяют рассчитать параметры фазовой структуры и фазовые диаграммы на любой стадии превращения мономера. Существенно, что соотношения не содержат подгоночных технологических параметров и соответственно будут справедливы при варьировании условий проведения процесса, химических и термодинамических свойств компонентов в широких пределах.

Влияние химических и термодинамических свойств компонентов на основные параметры фазовой структуры. На рис. 3, 4 рассмотрено влияние κ , G на зависимость φ' , V' , K_m от X . Видно, что κ влияет только на степень изменения φ' и V' с X , в то время как зависимость K_m от X с ростом κ претерпевает принципиальные изменения. Так, при $\kappa = 0,5$ K_m возрастает с увеличением X , в то время как при $\kappa = 1,5$ K_m уменьшается с ростом X .

На рис. 5 рассмотрено влияние κ на величину $X_{инв}$, рассчитанную для ПБ трех типов, различающихся значениями ММ (или вязкостью по

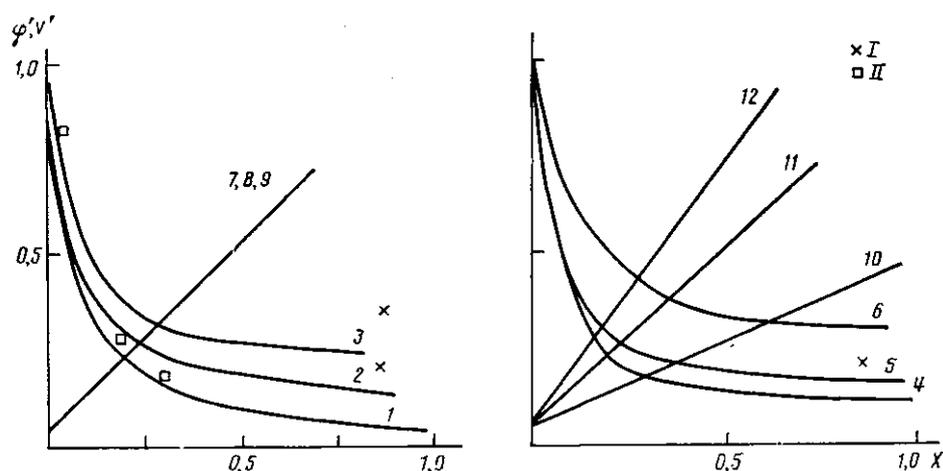


Рис. 3. Влияние κ и G на зависимости V' (1-6) и ϕ' (7-12) от X . Значения параметров: $\kappa=1$ и $G=0$ (1, 7); 0,1 (2, 8); 0,2 (3, 9); $G=0,1$ и $\kappa=0,5$ (4, 10); 1,0 (5, 11); 1,5 (6, 12). I и II - экспериментальные данные работ [6] и [5]

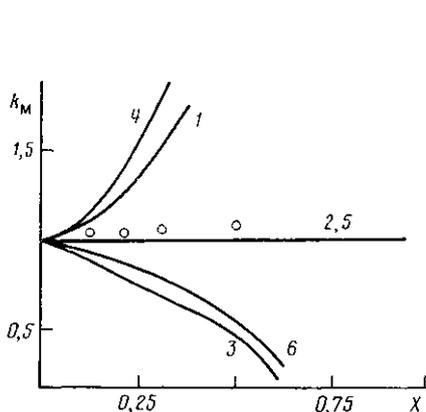


Рис. 4

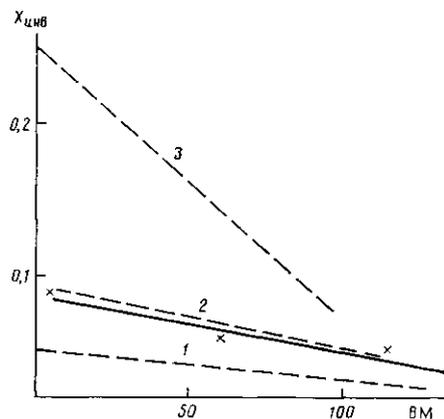


Рис. 5

Рис. 4. Влияние κ и G на зависимость K_M от X . $G=0$ и $\kappa=0,5$ (1); 1,0 (2); 1,5 (3); $G=0,2$ и $\kappa=0,5$ (4); 1,0 (5); 1,5 (6). Точки - экспериментальные данные работы [5] для модельной смеси ПБ - ПС - стирол при $\kappa \approx 1$

Рис. 5. Зависимость $X_{инв}$ от ММ каучука, характеризуемой значением вязкости по Муни (ВМ). Сплошная линия - экспериментальные данные [6], пунктир - расчет по формуле (11) при значениях $\kappa=1,5$ (1); 1,0 (2) и 0,5 (3)

Муни), а также значениями G (рис. 2). Видно, что рост κ приводит к увеличению $X_{инв}$ во всей области значений G .

Адекватность полученных соотношений проверена путем сопоставления экспериментальных значений V' и $X_{инв}$ с таковыми, рассчитанными по соотношениям (8), (12). Из рис. 5 видно, что характер расчетной зависимости $X_{инв}$ от степени прививки совпадает с экспериментально наблюдаемой в ряду ПБ с различными ММ, или вязкостью по Муни ([6]; рис. 1, кривые 1, 2). На рис. 3 сравниваются экспериментальная зависимость $V'-X$ при $G=0$ и $\kappa=1$, полученная в работе [5] для модельной смеси ПБ - стирол - ПС. Здесь же нанесены экспериментальные значения V' для полимеризующейся системы ПБ - ПС - стирол при $G=0,2$ и 0,5, определенные в работе [6]. Видно хорошее совпадение для модельной смеси ПБ - ПС - стирол и удовлетворительное для полимеризующейся системы ПБ - стирол. При этом в последнем случае сохраняется тенденция изменения V' с ростом G .

Наблюдаемое количественное различие расчетных и экспериментальных V' и $X_{инв}$ может быть связано с двумя обстоятельствами. Первым является точность определения значений χ_{ij} и соответственно κ (см. соотно-

шение (6)). Как видно из рис. 5, наибольшая адекватность расчетных и экспериментальных зависимостей $X_{инв}$ от вязкости по Муни трех типов ПБ наблюдается при $\kappa=1$, хотя независимый расчет κ (по соотношению (6)) с использованием литературных значений χ_{ik} дает значение $\kappa \approx 0,6$.

Вторым фактором может быть различие информации, содержащейся в расчетных и экспериментальных значениях V' и $X_{инв}$. Действительно, экспериментально определяемые значения V' методом микроскопического анализа в отличие от расчетных характеризуют геометрический объем фазы, в том числе и объем окклюдированного полимера. Образование последнего определяется соотношением скоростей полимеризации мономера, содержащегося в каучуковой фазе, и взаимной диффузии компонентов. С этой точки зрения различие расчетных и экспериментальных значений V' характеризует количество окклюдированного ПС каучуковой фазы.

Аналогичная ситуация наблюдается при сопоставлении расчетных и экспериментальных значений $X_{инв}$. Так, расчетные $X_{инв}$ соответствуют стационарному состоянию системы, т. е. завершению этого процесса. Экспериментальные значения $X_{инв}$, определяемые по характеру изменения вязкости полимеризующейся системы или по характеру изменения ее микроструктуры с конверсией, согласно методам, описанным в работе [9], характеризуют начало этого процесса.

Таким образом, полученные соотношения адекватно описывают экспериментальные зависимости, а также позволяют получать дополнительную информацию о микроструктуре продукта. Одновременно аналитическая форма соотношений имеет большое практическое значение. Она позволяет проводить расчет V' непосредственно в процессе полимеризации с использованием ранее развитой ЭВМ-программы расчета кинетики процесса и ММР образующегося продукта [10]. Расчет X , G на любой стадии процесса полимеризации осуществляется путем решения системы дифференциальных уравнений материального баланса реагентов полимеризующейся системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. 326 с.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 302 с.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В. // Успехи химии. 1984. № 7. С. 1197.
4. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. № 2. С. 273.
5. Enaljev V. D., Noskova N. J., Galchenko V. V. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1975. V. 16. P. 308.
6. Таркова Е. М., Гинзбург Л. И., Подосенова Н. Г., Филимонова Е. Н., Клепцова Л. Г., Рупышев В. Г., Хозлов В. А. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 6. С. 1310.
7. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 951.
8. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. 250 с.
9. Методы исследования ударопрочных полистиролов. Л., 1975. 125 с.
10. Подосенова Н. Г., Будтов В. П. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58, № 3. С. 1102.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26.V.1987

PHASE SEPARATION IN THE POLYMERIZATIONAL POLYMER—MONOMER SYSTEM

Podosenova N. G., Budtov V. P.

S u m m a r y

The relationships for the calculation of the total concentration of a polymer in the system, concentrations and volumes of phases, conversion of the phase inversion and the coefficient of the reactants distribution between phases are presented. These parameters are related with the efficiency of reinforcement of the rigid polymer by incorporation of the elastic phase (high-impact plastics). The analytical form of these relationships permits to predict the parameters of polymerized reactants and product affecting the structure of the composition material.