

УДК 541.64:536.7

Л. Н. Владыкин, П. Г. Паутов, В. П. Будтов

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРОВ БУТИЛКАУЧУКА В СМЕСИ МОНОМЕРА И УГЛЕВОДОРОДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Определены типы и условия фазовых равновесий, существующие в растворах бутилкаучука в смесях мономера и углеводородного растворителя в области $-150\text{--}100^\circ$ при варьировании содержания мономера в смеси с растворителем от 35 до 70% и содержания полимера от 2 до 20%.

Исследование фазового состояния системы, в которой происходит процесс полимеризации, является одним из важных вопросов физикохимии полимеров. Фазовое состояние системы может определять не только кинетику полимеризации, но и структуру образующихся полимеров [1, 2].

В этой связи вопрос о фазовом состоянии реакционной смеси при получении бутилкаучука (БК) в углеводородном растворителе при $-(70\text{--}90^\circ)$ важен как с научной, так и с практической точек зрения. Реакционную смесь, в которой происходит синтез, моделируют растворы БК в смеси мономера (изобутилена) и углеводородного растворителя (алкана).

Известно [3–5], что растворы БК, как и растворы ПИБ, в предельных углеводородах обладают жидкостным фазовым разделением при повышении температуры и имеют НКТС и θ_2 -температуру. Растворы БК в смесях алкана с изобутиленом обладают уже двумя областями жидкостного разделения и имеют как НКТС и θ_2 -температуру, так и ВКТС и θ_1 -температуру [6]. Из данных по $[\eta]$ были рассчитаны величины θ -температур для растворов БК в смесях изопентана с изобутиленом и n -гексана с изобутиленом. Экспериментальное определение условий жидкостного разделения данных растворов — цель работы.

Условия жидкостного равновесия растворов определяли по точке начала их помутнения при изменении температуры. Устанавливали зависимость температуры начала помутнения от концентрации полимера (кривая помутнения). Кривая помутнения характеризовала главным образом условия спинодального разделения раствора.

Изучение поведения растворов БК в смеси алкана с изобутиленом при охлаждении и нагревании требовало различного экспериментального оборудования, так как один из низкомолекулярных компонентов раствора — сниженный газ, а другой — низкокипящая жидкость. Для обеспечения прозрачности исходных растворов, для их приготовления использовали полимер, не содержащий ни антиоксиданта, ни стеарата кальция. Для приготовления растворов использовали мономер и растворители полимеризационной чистоты. Полимер получали специальным синтезом, ММ определяли в толуоле при 25° и рассчитывали по формуле $[\eta] = 8,7 \cdot 10^{-4} M_v^{0,56}$.

Определение температуры начала помутнения растворов БК при нагревании проводили в запаянных ампулах. Объем растворов составлял 15 и 30 мл. Терmostатирование ампул при температурах выше 0° осуществляли в стеклянном стакане с водой. Измерение температуры проводили термометром с ценой деления 1 град. Продолжительность терmostатирования составляла 3–5 мин. Начало помутнения определяли визуально. Подбирали такую температуру, начиная с которой помутнение резко возрастило, и происходило расслаивание раствора на две жидкие фазы.

Определение температуры начала помутнения растворов при охлаждении проводили в стеклянных реакторах, оборудованных мешалкой, карманом для термопары и трубкой для поддувки сухого аргона; объем раствора 25 мл, над раствором поддерживали подушку сухого аргона. Терmostатирование раствора проводили в криостате с изопентаном, охлаждаемым жидким азотом. Замер температуры раствора осуществляли при помощи гальванометра с термопарой ХК (шкала $0\text{--}160^\circ$ с ценой деления 1 град). Температуру начала помутнения определяли в несколько

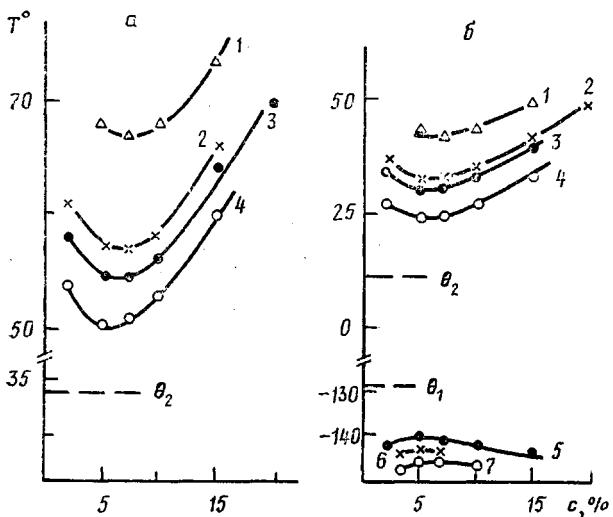


Рис. 1. Диаграммы жидкостного фазового равновесия растворов БК в изопентане (а) и смеси изопентана с 35% изобутилена (б). БК с $M_w = 2,45 \cdot 10^5$ (1); $3,6 \cdot 10^5$ (2, 6); $4,1 \cdot 10^5$ (3); $7 \cdot 10^5$ (4); $6 \cdot 10^5$ (5) и $2,8 \cdot 10^5$ (7)

приемов – при быстром охлаждении и при медленном. Медленное охлаждение проводили при отсутствии перемешивания с таким расчетом, чтобы при ожидаемой температуре начала помутнения скорость охлаждения не превышала 1 град за 2 мин. Извлекая реактор из криостата и прокручивая мешалку от руки, наблюдали состояние раствора в движущемся слое. После установления начала помутнения раствор нагревали, и определение повторяли.

Кривые помутнения растворов БК в смесях изопентана с изобутиленом различного состава приведены на рис. 1. Экстремальная точка кривой помутнения обозначена как критическая температура смешения раствора T_{kp} . Проведено графическое определение θ_1 -температур растворов с использованием соотношения $\frac{1}{T_{kp}} - \frac{1}{\theta} = K \left(\frac{1}{\Delta M} + \frac{1}{2M} \right)$ [7]. Необходимо

отметить, что полученные θ_2 -температуры растворов БК в изопентане и κ -гексане очень близки к θ_2 -температурам растворов ПИБ в тех же растворителях, рассчитанным по данным работы [8].

Влияние состава смеси алкана с изобутиленом на величины θ -температур растворов БК отражено на рис. 2. Показан температурный интервал существования однофазных растворов БК в смесях мономера с растворителем во всем диапазоне концентраций и ММ полимера. Расслоение растворов на две различающиеся концентрацией полимера жидкие фазы происходит при температурах выше ИКТС и ниже ВКТС. Сравнение определенных по помутнению θ -температур с рассчитанными по $[\eta]$ [6] показывает их хорошее соответствие друг другу. Это свидетельствует о том, что помутнение растворов, наблюдаемое при их охлаждении, вызвано именно жидкостным разделением, а не другими физическими причинами – вымораживанием (криSTALLИЗАЦИЕЙ) одного из компонентов раствора или примеси, или же стеклованием раствора.

Из рис. 2 видно, что при увеличении содержания изобутилена в смеси с растворителем θ -температуры растворов сближаются и при содержании изобутилена, близком к 100%, сливаются в одну точку (при -42°). В этом случае фазовая диаграмма растворов БК напоминает песочные часы. Это иллюстрирует известный факт нерастворимости БК и ПИБ в изобутилене. На рис. 2 также показано, что увеличение числа атомов углерода в молекуле алкана увеличивает температурный интервал существования однофазных растворов БК в смесях алкана с изобутиленом. Но при этом необходим учет температуры кристаллизации алкана.

Обнаружена способность растворов БК в смеси алкана с изобутиле-

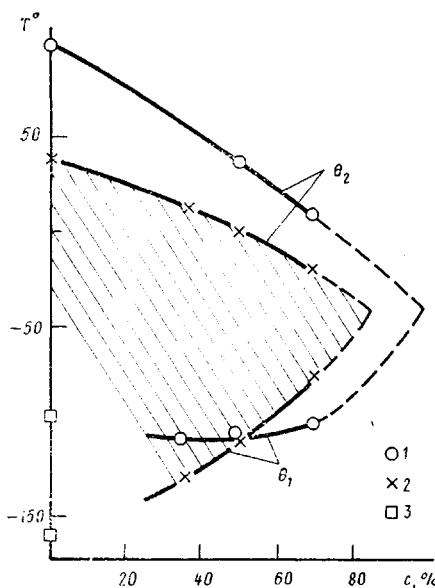


Рис. 2

Рис. 2. Влияние содержания мономера в растворителе на θ -температуры растворов БК (c – изо- C_4H_8 в C_nH_{n+2}). Растворители – n -гексан (1), изопентан (2). Температура замерзания растворителя (3)

Рис. 3. Диаграммы застудневания растворов БК ($M_r=6 \cdot 10^5$) в смеси изопентана с 35 (1), 50 (2) и 70% изобутилена (3)

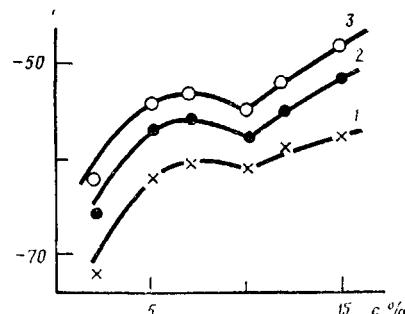


Рис. 3

ном к застудневанию при длительном выдерживании их в условиях охлаждения (около -78°). Полное застудневание раствора наступает через 10–12 ч, а иногда даже через 2–3 недели. При застудневании система полностью затвердевает, теряет текучесть и из прозрачной становится белоснежной. Разбавленные и полуразбавленные растворы (концентрации до 5%) при застудневании текучести не теряют, а приобретают вид молока. При полном застудневании чаще всего появления синергетической жидкости не наблюдается. Образующиеся студни при нагревании плавятся, обращаясь в прежние прозрачные растворы, способные к повторному застудневанию.

Изучение застудневания растворов БК в смеси алканов с изобутиленом проводили сразу после определения температуры начала помутнения растворов при охлаждении в том же сосуде. Реактор с 25 мл раствора помещали в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью ацетон+углекислота (-78°) до полного застудневания раствора. Время полного застудневания фиксировали. Затем определяли температуру плавления студня. Для этого снимали термограмму нагрева ампулы со студнем на воздухе. Реактор вынимали из охлаждения, включали перемешивание (по возможности) и включали секундомер. Температуру в реакторе фиксировали через каждые 15 с, отмечали момент перехода студня в прозрачный раствор и строили кривую нагрева. По излому кривой или по плато определяли температуру плавления студня. Данные визуального наблюдения и данные термограмм совпадали.

По температуре плавления студней определены фазовые диаграммы застудневания (рис. 3). Геометрический анализ [1] диаграмм застудневания растворов БК в смеси алканов с изобутиленом свидетельствует об обратном «сшивании» сольватированных макромолекул путем локальной кристаллизации их регулярных участков. Излом кривой диаграммы свидетельствует об образовании кристаллосольватов при застудневании. Форма кривой фазовой диаграммы — пока единственное прямое доказательство кристаллизации при застудневании, так как в большинстве случаев спонтанного застудневания растворов полимеров рентгеновские методы не позволяют обнаружить кристаллическую fazу из-за малых размеров образующихся кристаллитов [9]. Можно привести также следующие косвенные доказательства: БК и ПИБ — полимеры, способные к кристаллизации [10, 11]; у исследуемых систем жидкостное фазовое равновесие существует при более низких температурах, чем плавление студней (т. е. система при низких температурах обладает двумя типами фазовых равновесий, подобно растворам и пластификаторам ПВХ [12, 13]); исследуемые растворы способны к длительному и глубокому переохлажде-

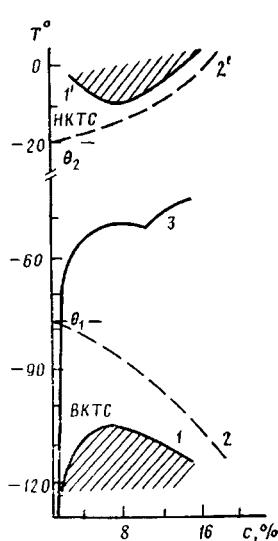


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма фазовых состояний растворов БК в смеси изопентана с 70% изобутиленом. 1, 1', 2 и 2' – жидкостное равновесие ($M_v=6 \cdot 10^5$ (1, 1'), $M_v \rightarrow \infty$ (2, 2')); 3 – равновесие локальной кристаллизации

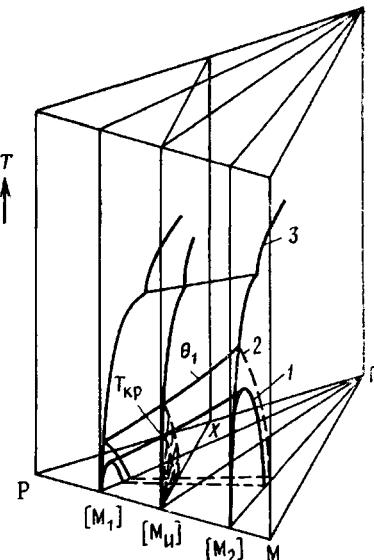


Рис. 5

Рис. 5. Определение области фазовых разделений реакционной смеси для периодического синтеза БК в углеводородном растворителе (пояснения в тексте). П – полимер, Р – растворитель (алкан), М – мономеры (изобутилен). Границы фазовых разделений обозначены, как на рис. 4

нию (т. е. у них существуют специфические кинетические особенности перехода физического состояния системы от раствора к студнею); наличие аналогий в фазовых составах всех существующих видов студней [1, 14].

Так как в исследуемых системах застудневанию подвержены только растворы БК в смеси алкана с изобутиленом, то естественно предположить определяющую роль изобутилена в составе смешанного растворителя при образовании студня. Тем не менее, как видно из рис. 4, повышение содержания изобутилена в смеси с растворителем лишь несколько сдвигает диаграмму застудневания в сторону повышения температуры плавления студней. ММ полимера не оказывает влияния на температуру плавления студней.

Время полного застудневания системы полимер – растворитель путем локальной кристаллизации определяется степенью регулярности строения молекулярной цепи полимера, его концентрацией, температурой переохлаждения и наличием в системе добавок, способных стать центрами кристаллизации [1, 9]. Чувствительность застудневания к примесям вымерзшей влаги легко показать на примере опытов, проводимых в запаянной и неплотно закрытой ампулах. В первом случае время полного застудневания составляет 2–3 недели, а во втором – всего лишь 10–12 ч. Возможна и более быстрое застудневание исследуемых растворов. Так, сильное повышение вязкости растворов БК в смесях алкана с изобутиленом при температурах ниже ВКТС происходит по причине существования локальной кристаллизации. Образующиеся при спинодальном разделении раствора микрочастицы новой фазы становятся центрами кристаллизации. При этом скорость застудневания резко возрастает. Примером обратного влияния добавок на скорость застудневания является введение в систему малых количеств (1–2%) спирта.

Обсуждая проблему самопроизвольного застудневания растворов полимеров авторы работы [9] отмечают, что явление застудневания чрезвычайно чувствительно в качественной констатации или оценке наличия локальных регулярных последовательностей звеньев в молекулах полиме-

ров. По чувствительности этот метод превосходит все существующие. Замечено, что при прочих равных условиях резкое изменение времени полного застудневания происходит у растворов таких полимеров, условия получения которых различаются. Так, если образцы БК получены при использовании инициаторов, различающихся своим составом, то время полного застудневания их растворов будет изменяться от 40–50 до 20–15 ч.

В результате проведенной работы выяснено, что при низких температурах растворы БК в смеси мономера с углеводородным растворителем обладают сразу двумя типами фазовых равновесий — жидкостным и локальной кристаллизацией (рис. 4). Наряду с кривой жидкостного равновесия системы для полимера с $M_v=6 \cdot 10^5$ на рис. 4 приведена также наиболее вероятная кривая жидкостного равновесия той же системы, но для полимера с $M_v \rightarrow \infty$. Эта кривая отражает предельные условия жидкостного фазового равновесия данной системы.

Для сравнения условий фазовых равновесий растворов, моделирующих реакционную смесь, с условиями проведения конкретного синтеза наиболее удобно использовать пространственные координаты температура — состав реакционной смеси, как в случае трехкомпонентной системы (рис. 5). В выбранной системе координат условия проведения конкретного периодического синтеза с содержанием мономеров в исходной смеси $[M_1]$ находятся в плоскости, отражающей постоянство содержания растворителя в системе (в плоскости $T-[M_1]-X$, параллельной оси $M-P$). В то время как определение фазовых равновесий проведено при условии сохранения постоянства соотношения между содержанием мономеров и растворителя в системе (т. е. в плоскостях $T-[M_1]-P$, $T-[M_2]-P$ и $T-[M_2]-P$). В выбранной системе координат условия фазовых равновесий при варьировании содержания мономеров в смеси с растворителем от 30 до 70% и содержания полимера от 2 до 20% образуют соответствующие поверхности. При сечении этих поверхностей плоскостью условий синтеза определяются температурные характеристики фазовых равновесий реакционной смеси. Из рис. 4 видно, что при температурах около -85° реакционная смесь при синтезе БК в углеводородном растворителе представляет собой однофазную систему, находящуюся в состоянии перехлаждения. Близость области спиподального разделения при температурах синтеза создает в полимеризационной системе условия для образования флуктуаций концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М., 1981. 272 с.
2. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2/Под ред. Лишатова Ю. С. Киев, 1986. 382 с.
3. Baker C. H., Brown W. B., Gree G. // Polymer. 1962. V. 3. № 2. P. 215.
4. Delmas G., Patterson D., Somsinsky J. // J. Polymer Sci. C. 1962. № 57. P. 79.
5. Тагер А. А., Подлесняк А. И., Демидова Л. В. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 8. С. 601.
6. Владыкин Л. Н., Будтов В. П., Копылов Е. П., Паутов П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 318.
7. Рафиков С. П., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 328.
8. Zeman L., Delmas G., Patterson D. // J. Phys. Chem. 1972. B. 76. № 8. S. 1206.
9. Папков С. П., Диброва А. К. / Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 630.
10. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1976. 322 с.
11. Подалинский А. В., Поддубный И. Я. // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. М., 1976. 752 с.
12. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. 248 с.
13. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
14. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 255 с.

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука

Поступила в редакцию
23.05.88

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

L. N. Vladynkin, P. G. Pautov, V. P. Budtov

**PHASE EQUILIBRIA OF BUTYL RUBBER SOLUTIONS
IN THE MIXTURE OF A MONOMER AND HYDROCARBON SOLVENT**

S u m m a r y

Types and conditions of phase equilibria existing in butyl rubber solutions in mixtures of a monomer with a hydrocarbon solvent have been determined in the -150-100° range for variation of the monomer content in the mixture from 35 to 70% and polymer content from 2 to 20%.