

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Л. Н. Владыкин, В. П. Будтов, В. Д. Петрова

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БУТИЛКАУЧУКА В УГЛЕВОДОРОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

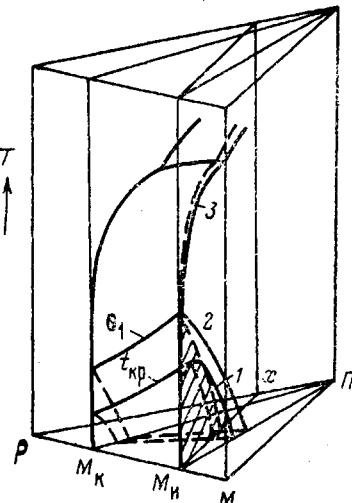
Рассмотрены условия получения бутилкаучука в углеводородном растворителе, приводящие к образованию спицых структур (гель-фракции). Определена зависимость условий начала области структурирования от температуры, содержания мономеров и их соотношения в исходной смеси, состава инициатора. Установлена взаимосвязь между началом области структурирования и началом области спинодального разделения реакционной смеси. Предложен механизм структурирования при проведении катионной сополимеризации изобутилена с изопреном в растворе.

Проблема регулирования развития реакций структурирования является общей для большинства промышленных синтезов эластомеров, осуществляемых полимеризацией в растворе [1]. В радикальных процессах образование спицых структур начинается с гель-точки, характеризующей определенную глубину превращения мономеров [2, 3]. В ионно-координационных процессах развитие структурирования связано с катионной активностью гетерогенной части катализатора, с образованием полимер-катализитических частиц [1, 4, 5]. В катионных процессах сополимеризации изобутилена с повышенным содержанием диена резкое усиление структурирования может быть вызвано выделением образующегося полимера из раствора [6]. Но четких данных по фазовому состоянию реакционной смеси при различном содержании в ней растворителя в работе [6] не приведено. Поэтому необходимо провести сравнение условий структурирования при получении бутилкаучука (БК) в углеводородном растворителе с условиями фазового разделения реакционной смеси.

Предполагается, что при получении БК в растворе образование гель-фракции происходит главным образом при формировании в реакционной смеси более концентрированной по полимеру фазы, когда скорость фазового разделения превышает скорость образования полимера. Было показано [7], что при низких температурах растворы БК в смеси мономера и углеводородного растворителя обладают двумя типами фазовых равновесий — жидкостным и локальной кристаллизацией. Условия фазовых равновесий систем полимер (БК) — мономер (изобутилен) — растворитель (изопентан, *n*-гексан) определены при варьировании содержания изобутилена от 35 до 70% и содержания полимера от 2 до 20%. Условия проведения конкретного периодического синтеза с содержанием мономеров (изобутилена) в исходной смеси $[M_n]$ в выбранной системе координат (рис. 1) находится в плоскости, отражающей постоянство содержания растворителя в системе (в плоскости $T - M_n - x$, параллельной оси $M - \Pi$). Тогда для конкретного периодического синтеза условия фазовых равновесий реакционной смеси определяются как линии пересечения поверхностей фазовых равновесий с плоскостью проведения синтеза.

Так как в полимерных растворах формирование новой фазы наиболее интенсивно происходит при жидкостном разделении по спинодальному механизму [8], следует ожидать, что определяющими для образования гель-фракции будут условия спинодального разделения реакционной смеси. На рис. 1 условия жидкостного фазового равновесия конкретной реакционной смеси образуют экстремальную кривую (кривые 1 и 2). Экстремальность

Рис. 1. Определение условий фазовых разделений реакционной смеси при получении БК в изопентане периодическим способом. Условия синтеза лежат в плоскости $T - M_n - x$. $[M_n]$ — содержание мономеров в исходной смеси, %; $[M_k]$ — содержание мономеров в реакционной смеси при конверсии x , %. Жидкостное спинодальное равновесие системы при $M_v = 6 \cdot 10^5$ (1) или $M_v \rightarrow \infty$ (2). Кривая 3 — равновесие локальной кристаллизации системы



мум (или критическая точка разделения реакционной смеси) характеризует начало области жидкостного разделения смеси. Координаты критической точки разделения включают в себя содержание мономеров исходной смеси $[M_n]_{kp}$, температуру синтеза T_{kp} , конверсию мономеров x_{kp} или концентрацию полимера c_{kp} , ММ полимера $M_{v kp}$.

Взаимосвязь между спинодальным разделением реакционной смеси и образованием гель-фракции предполагает близость и подобие областей их условий, а также соответствие их критических точек. Для конкретной полимеризационной системы условия критической точки структурирования определяются соответственно как $[M_n]_{kc}$, T_{kc} , x_{kc} или c_{kc} , $M_{v kc}$. Наряду с величиной гель-фракции условия критической точки структурирования также являются оценочным критерием развития структурирования в полимеризационной системе.

Поскольку величина $M_{v kc}$ связана с критической плотностью разветвления ρ_{kp} соотношением $\rho_{kp} \approx A/M_{v kc}$ (A — постоянная) [3], величина $1/M_{v kc} \sim \rho_{kp}$ позволяет оценивать интенсивность сшивания макромолекул в момент начала структурирования. Естественно, что в сравнении с условиями критической точки структурирования величина ρ_{kp} может иным образом зависеть от внешних параметров. Величина ρ_{kp} , как и величина гель-фракции, существенно сказывается на качестве получаемого полимера.

Использование такой системы оценок развития структурирования в процессе синтеза определяет следующий метод исследования. Проведением лабораторного изотермического синтеза БК в изопентане и анализом получаемого полимера по величине ММ или гель-фракции для полимеризационных систем с постоянным составом инициатора определяются условия критических точек структурирования. Затем условия критических точек структурирования сравниваются с соответствующими условиями жидкостного разделения реакционной смеси.

В качестве исходных для синтеза БК использовали следующие продукты: изобутилен, изопрен, изопентан, удовлетворяющие требованиям полимеризационной чистоты, и раствор инициатора концентрацией 3–8 г/л. В качестве инициатора использовали продукты взаимодействия этилалюминийсесквихлорида с водой, в состав которых входят донорно-акцепторные комплексы (ДАК ЭАСХ) [9, 10]. Исходные продукты постоянно находились в атмосфере сухого обескислорожденного аргона. Принимали меры, исключающие их контакт с кислородом и влагой воздуха.

Лабораторную периодическую полимеризацию проводили в стеклянном реакторе, оборудованном мешалкой, гильзой для термопары и стеклянными трубками для подачи продуктов и сухого аргона. В собранном виде реактор закрепляли на штанге подъемного устройства. Мешалку соединяли с электромотором. Реактор опускали в криостат с терmostатирующей жидкостью, охлажденной жидким азотом через змеевик, затем загружали в него смесь мономеров и растворитель общим объемом 50 мл и включали мешалку. Когда температура исходной смеси достигала требуемой величины ($-70 \dots -110^\circ$), подавали раствор инициатора в таком количестве, чтобы

обеспечить требуемый выход полимера без завышения температуры полимеризации. Регулирование температуры в пределах $\pm 2^\circ$ проводили по глубине погружения реактора в охлажденную жидкость криостата. Продолжительность полимеризации определяли с момента подачи раствора инициатора. Чтобы в процессе полимеризации реакционная смесь не наворачивалась на мешалку, регулировали скорость ее вращения.

Полимеризацию обрывали этиловым спиртом. Полимер высаждали в спирте и тщательно отмывали от остатков инициатора. Далее его сушили в вакуум-сушильном шкафу при $50-60^\circ$ в течение 2 ч. По весу полимера определяли величину конверсии мономеров. Значения M_v получаемого полимера определяли в толуоле при 25° и рассчитывали по формуле $[\eta] = 8,7 \cdot 10^{-4} M_v^{0,56}$. Содержание гель-фракции в БК определяли в четыреххлористом углероде при 20° по весу не растворенной за 3 сут части образца в ячейке из металлической сетки (методика Гарриса).

Определено влияние условий проведения синтеза на величину образующейся гель-фракции. Установлено, что образование полимера и появление гель-фракции происходят одновременно, так как их природа одна и та же. Условия смешения раствора инициатора с исходной смесью (при перемешивании или без) могут оказывать существенное влияние на образование гель-фракции. Образование гель-фракции максимально в начальной стадии синтеза и с ростом конверсии мономеров убывает (рис. 2). В связи с асимметричностью кривой спинодального разделения реакционной смеси при больших ММ с ростом концентрации полимера система уходит из двухфазной области при $T < \theta_1$ (или удаляется от нее при $T > \theta_1$).

При заданной температуре синтеза образование гель-фракции наблюдалось только с определенного содержания мономеров в исходной смеси $[M_n]_{kc}$. Начиная с $[M_n]_{kc}$ дальнейшее повышение $[M_n]$ приводит к резкому увеличению гель-фракции (рис. 3). Это согласуется с тем, что при заданной температуре в отсутствие мономера полимер в изопентане образует однофазную систему. К фазовому разделению приводит введение изобутилена. И чем выше его содержание в системе, тем она глубже входит в двухфазную область при $T < \theta_1$ (или приближается к ней при $T > \theta_1$).

Влияние таких параметров синтеза, как соотношение мономеров в исходной смеси, температуры и состава инициатора на развитие структурирования в системе, определяли по условиям критических точек, т. е. по величинам $[M_n]_{kc}$, T_{kc} и x_{kc} (c_{kc}). Согласно рис. 2, $x_{kc}(c_{kc})$ близка к нулю, поэтому для изотермического периодического синтеза, где T является заданной ($T = T_{kc}$), критическую точку структурирования определяет лишь величина $[M_n]_{kc}$.

Определено влияние соотношения мономеров в исходной смеси, температуры и состава инициатора (рис. 4) на величины $[M_n]_{kc}$ и ρ_{kp} . Повышение содержания изопрена в смеси мономеров (изобутилен + изопрен), повышение температуры полимеризационной системы или снижение содержания ДАК ЭАСХ приводят к повышению $[M_n]_{kc}$ (сужению области структурирования) и к увеличению ρ_{kp} (интенсивности сшивания макромолекул в начальный момент структурирования).

На рис. 4 наряду с зависимостями $[M_n]_{kc}$ от T_{kc} для синтезов, различающихся по составу инициатора, приведена еще зависимость θ_1 -температуры от $[M_n]$ для растворов, моделирующих реакционную смесь, так как она характеризует предельную область жидкостного фазового разделения исследуемой системы. Видно, что с понижением содержания ДАК ЭАСХ в составе инициатора область структурирования полимеризационных систем сужается, приближаясь к области жидкостного разделения реакционной смеси. Для подтверждения данного вывода проведено сравнение условий критических точек структурирования для полимеризационных систем, в которых используется инициатор с содержанием ДАК ЭАСХ 50%, с условиями критических точек жидкостного разделения соответствующих реакционных смесей (таблица).

Условия критической точки жидкостного разделения реакционной смеси, соответствующие условиям критической точки структурирования, определяли по данным работы [7] следующим образом. Так как $[M_n]_{kc} = [M_n]_{kp}$ и $M_v_{kc} = M_v_{kp}$, определяются лишь T_{kp} и c_{kp} . Температуру T_{kp} рассчитывали по формуле $1/T_{kp} - 1/\theta_1 = K(1/\sqrt{M} + 1/2M)$ [11], где $M = M_v_{kc}$,

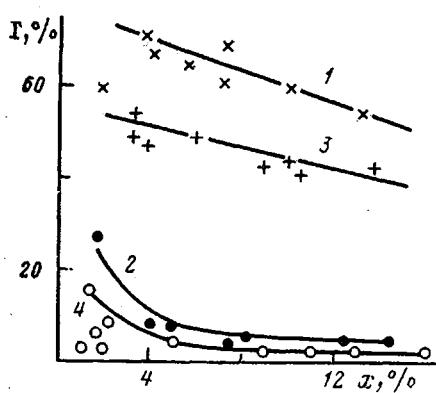


Рис. 2

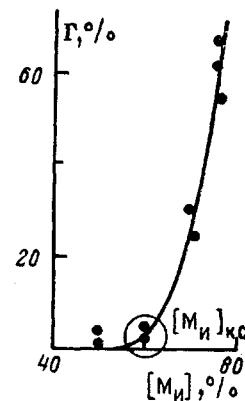


Рис. 3

Рис. 2. Влияние конверсии мономеров на образование гель-фракции в процессе синтеза БК в изопентане. Условия процесса: содержание изопрена 3,0 об.% от изобутилена. Инициатор – ДАК ЭАСХ 100%. $t = -100$ (1, 3, 4) и -70° (2). $[M_n] = 50$ (1, 2), 60 (4) и 70% (3)

Рис. 3. Определение $[M_n]_{Kc}$. Условия процесса: содержание изопрена 2,6 об.% от изобутилена; инициатор – ДАК ЭАСХ 100%, $t = -100^\circ$

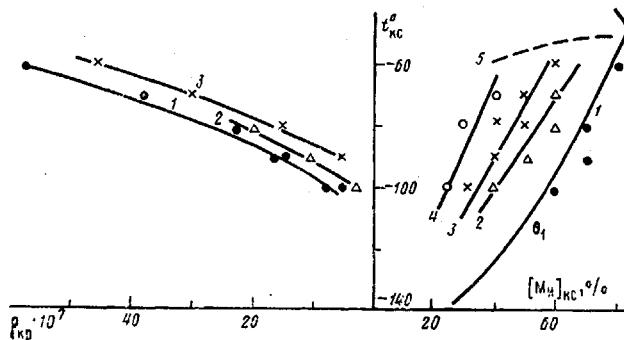


Рис. 4. Влияние температуры и состава инициатора на $[M_n]_{Kc}$ и T_{kp} . Условия процесса: содержание изопрена 2,6 об.% от изобутилена; инициаторы с содержанием ДАК ЭАСХ 50 (1), 80 (2), 100 (3) и 100% с полиалюмооксантами (4). Кривая 5 – равновесие локальной кристаллизации для растворов с концентрацией полимера 5–12%

а концентрацию c_{kp} определяли при условии, что $T_{kp} = \theta_1 \lim_{m \rightarrow \infty} \varphi_{kp} = 1/(1 + \sqrt{m}) = 0$ [11]. Тогда в первом приближении $\theta_1 - T_{kp} = (k/\sqrt{M}) c_{kp}$, где φ_{kp} и c_{kp} – критические концентрации полимера в реакционной смеси, выраженные в объемных и весовых долях; $T_{kp} = T_{Kc}$; $m^\infty M = M_{Kc}$; k – коэффициент пропорциональности.

Сравнение критической точки структурирования с соответствующей критической точкой жидкостного фазового разделения реакционной смеси (инициатор с содержанием ДАК ЭАСХ 50%)

$[M_n]_{Kc}$, %	t_{Kc}°	$M_{Kc} \cdot 10^{-6}$	t_{kp}°	c_{kp} , %	θ_1°
условия критической точки структурирования системы			условия критической точки жидкостного разделения реакционной смеси		
60	-100	2,3	-102	1	-97
70	-90	0,65	-96	3	-78
70	-80	0,45	-100	1	-78
80	-60	0,15	-	1	-55

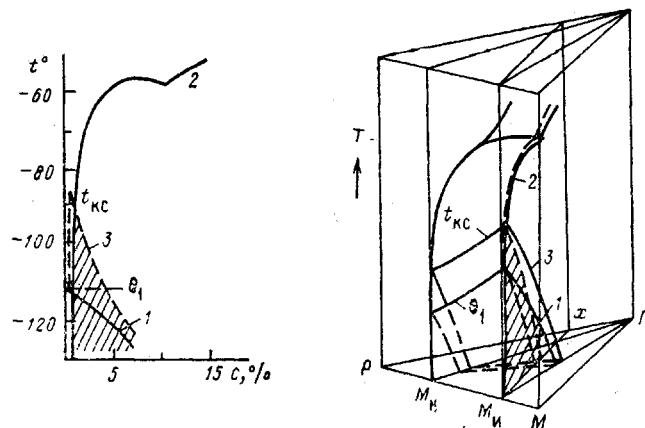


Рис. 5. Определение наиболее вероятной области образования новой фазы для полимеризационных систем, содержащих остаточную гетерогенность инициатора (ДАК ЭАСХ 80%, $[M_{\text{и}}]=50\%$): 1 – условия жидкостного равновесия системы при $M_v \rightarrow \infty$; 2 – условия равновесия локальной кристаллизации; 3 – условия образования флюктуаций определенного размера

Видно, что рассчитанные значения $T_{\text{кр}}$ сравнительно близки к $T_{\text{кр}}$. В этой связи необходимо отметить, что величины $M_{v \text{ кр}}$ определяются и рассчитываются по $[\eta]$, принимая линейную модель макроцепи. Если же полимер, синтезируемый в условиях критической точки структурирования, частично разветвлен, то определяемое эффективное значение $M_{v \text{ кр}}$ оказывается несколько заниженным. Видно также, что величины $c_{\text{кр}}$, получаемые в результате расчета, очень низки. Это объясняет, почему не был обнаружен максимум на зависимости величины гель-фракции от конверсии (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные с совокупности с данными литературных источников [1, 3, 6, 10, 12–14] позволяют рассматривать процессы структурирования при катионной сополимеризации изобутилена с изопреном как последовательность реакций, составляющих передачу цепи на полимер.

У исследованных систем в условиях гомогенности реакционной смеси развитию реакций передачи цепи на полимер препятствует образование сольватационного слоя из молекул мономера и растворителя, предохраняющего двойные связи внутри макромолекулы от воздействия катионным центром [6, 7]. В условиях фазового разделения реакционной смеси происходит частичное разрушение сольватационного слоя и, как следствие, частичная реализация передачи цепи на полимер [6]. Происходит образование макрогеля.

При этом важно, чтобы скорость фазового разделения реакционной смеси превышала скорость образования полимера. В полимерных растворах наиболее быстро проходит спинодальное разделение [8]. Поэтому в полимеризационных системах, где отсутствуют иные источники гетерогенности, образование новой фазы происходит только в условиях спинодального разделения реакционной смеси.

При наличии в системе остаточной гетерогенности инициатора (мельчайших примесей трудно растворимых форм алюмооксанов [9]) возможно быстрое образование микрогеля [1, 4, 5]. В области локальной кристаллизации реакционной смеси изолированная структура микрогеля способна при определенных условиях становиться центром кристаллизации и образовывать новую фазу. Это при дальнейшем росте структуры также приводит к развитию реакций передачи цепи на полимер, к образованию макрогеля.

Действительно, близость области спинодального разделения при температурах синтеза создает в полимеризационной системе условия для образования флюктуаций концентраций [7, 15]. Флюктуация концентра-

ции и изолированная частица микрогеля сходны между собой по структуре. По-видимому, сходны и их свойства, если близки скорости образования. Однако в условиях получения макромолекул определенной длины образующиеся индивидуальные структуры микрогеля превышают по размерам образующиеся флюктуации. Так как зародышем новой фазы является флюктуация, размеры которой превышают критическую величину, образование новой фазы на частице микрогеля наступает раньше, чем проходит спинодальное разделение. И чем выше скорость образования полимера, чем выше содержание ДАК в составе инициатора, тем меньший размер флюктуации определяет начало фазового разделения реакционной смеси.

Для подобных полимеризационных систем (рис. 5) образование новой фазы является результатом наложения условий равновесия локальной кристаллизации (кривая 2) на условия образования флюктуаций такого размера (кривая 3), с тем чтобы обеспечить критические размеры индивидуальной частицы микрогеля, образующейся наравне с флюктуациями. При этом пересечение границы условий образования флюктуаций с кривой равновесия локальной кристаллизации дает $T_{kp} = T_{kc}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. 2-е изд. перераб. Л., 1983.
2. Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 69. № 11. P. 2894.
3. Гречановский В. А. // Успехи химии. 1969. № 12. Т. 38. С. 2195.
4. Гречановский В. А., Дмитриева И. П., Пискарева Е. П. // Каучук и резина. 1977. № 3. С. 8.
5. Пискарева Е. П. // Каучук и резина. 1981. № 1. С. 16.
6. Thaler W. A., Buckley D. J. // Rubber Chem. and Technol. 1976. V. 49. P. 960.
7. Владыкин Л. Н., Паутов П. Г., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2394.
8. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981.
9. Петрова В. Д., Щербакова Н. В., Прокофьев Я. Н., Паутов П. Г. // Исследование и разработка технологии производства мономеров и синтетических каучуков. М., 1979. С. 132.
10. Минскер К. С., Сангалов Ю. А. Изобутилен и его полимеры. М., 1986.
11. Будтов В. П., Консегов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983.
12. Kennedy J. P., Phillips R. R. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1970. V. 1. № 8. P. 1759.
13. Слетова Л. И., Прокофьев Я. Н., Петрова В. Д., Паутов П. Г. // Исследование и разработка технологии производства мономеров и синтетических каучуков. М., 1981. С. 130.
14. Ермакова И. И., Кропачева Е. Н., Кольцов А. И., Долгоплоск Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1639.
15. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1431.

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука

Поступила в редакцию
28.02.89

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластополимер»

L. N. Vladykin, V. P. Budtov, V. D. Petrova

STRUCTURIZATION IN THE COURSE OF BUTYL RUBBER SYNTHESIS IN THE HYDROCARBON SOLVENT

Summary

Conditions of synthesis of butyl rubber in the hydrocarbon solvent resulting in the formation of crosslinked structures (gel fraction) are described. The dependence of conditions of beginning of the structurization region on temperature, monomers content and their ratio in the initial mixture, initiator composition has been determined. The correlation between beginning of the structurization region and beginning of the spinodal separation of the reaction mixture region is established. The mechanism of structurization in the course of cationic copolymerization of isobutylene with isoprene in solution is proposed.