

УДК 541.64 : 536.7 : 547.558.141

© 1991 г. А. П. Возняковский, А. Н. Генкин, О. С. Чечик,
Н. А. Петрова, В. Г. Моисеева

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ
РАСТВОРОВ СТИРОЛА В БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ
ЛАТЕКСАХ**

Методом ГЖХ изучали термодинамику предельно разбавленных растворов стирола в ряде бутадиен-стирольных латексов, получаемых в промышленных масштабах (БС-30, БС-65, БС-85). Использовали методику приготовления хроматографических насадок, содержащих в качестве неподвижной фазы полимерную фазу латексов, пригодную в том числе для полимерных фаз со значительным содержанием гель-фракции. Рассчитаны термодинамические функции растворения стирола в латексах в области 30–20°. Установлено возникновение надмолекулярной структуры при увеличении содержания стирольных звеньев в сополимере до 85 вес.%. Получены расчетные формулы, позволяющие непосредственно из хроматографических данных устанавливать предельно допустимые в отношении токсичности и взрывоопасности концентрации легколетучих углеводородов в латексах.

Определение термодинамических параметров растворения мономеров в синтетических латексах, в частности определение коэффициентов распределения мономера в системе латекс – паровая фаза, имеет важное значение в связи с двумя проблемами. Первая – определение данных, необходимых для проектирования узла отгонки непрореагировавших мономеров в промышленных процессах получения латексов. Вторая проблема – оценка предельно допустимой остаточной концентрации мономера в латексе, при которой его равновесная концентрация в воздухе не превышает предельно допустимого в отношении токсичности и взрывоопасности значения.

Как известно, удобным, простым и достаточно точным методом определения коэффициентов распределения K_p летучих соединений между газовой и жидкой фазами является метод ГЖХ [1]. Действительно

$$K_p = V_{\text{уд}}^0 \rho, \quad (1)$$

где $V_{\text{уд}}^0$ – удельный удерживаемый объем сорбата, ρ – плотность полимерной неподвижной фазы.

Однако применение метода ГЖХ для изучения термодинамики систем низкомолекулярное вещество – латекс затруднено тем обстоятельством, что при непосредственном использовании латексов в качестве неподвижной фазы в хроматографических колонках вследствие высокой летучести воды концентрация латекса и количество неподвижной фазы в колонке непрерывно меняется в течение опыта. Избежать потери массы неподвижной фазы в этом случае можно при использовании в качестве газа-носителя насыщенных паров воды. Следует отметить, что аппаратура, обеспечивающая эти возможности, малодоступна и требует специальных навыков.

Может быть предложен иной, более простой путь изучения систем газовая фаза – латекс. Как известно, коэффициент распределения сорбата в случае смешанной неподвижной фазы, состоящей из несовместимых компонентов, является аддитивной функцией состава этой фазы [2, 3]

$$K_{\Phi} = \sum_{i=1}^N K_{R_i} \Phi_i, \quad (2)$$

Таблица I

Значения коэффициентов распределения K_p и коэффициентов активности Ω^∞ стирола, растворенного в полимерных фазах бутадиен-стирольных латексов и полибутадиене

T°	K_p	Ω^∞	K_p	Ω^∞	K_p	Ω^∞	K_p	Ω^∞
	полибутадиен		БС-30		БС-65		БС-85	
30	7161	2,86	5796	3,59	5468	412	1829	13,10
40	4311	2,70	3424	3,56	3316	4,21	1525	9,19
50	2677	2,73	2085	3,56	1997	4,27	1284	6,35
60	1713	2,70	1315	3,59	1244	4,35	1092	4,95
70	1124	2,70	849	3,64	795	4,47	941	2,77
80	759	2,72	563	3,72	522	4,61	818	2,94

где $K_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент распределения сорбата; N — число фаз в смешанной неподвижной фазе; K_{p_i} — коэффициент распределения для i -й фазы; Φ_i — объемная доля i -го компонента.

Сравним коэффициенты распределения стирола в двух системах, одна из которых содержит в качестве неподвижной фазы воду K_{p_1} , а другая — карбоцепной полимер K_{p_2} . По литературным данным, растворимость стирола в воде при 25° равна 0,031 г/100 мл воды [4]. Таким образом, насыщенный раствор стирола в воде имеет концентрацию 0,003 моль/л. Давление насыщенных паров стирола при 25° составляет $p_n=6,3$ мм рт. ст. [4], что соответствует концентрации стирола в газовой фазе, равной $c_g=p_n/RT=3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Таким образом, $K_{p_1}=c_{\text{жк}}/c_g=0,003/3,4 \cdot 10^{-4}=8,82$. Как будет показано ниже, значение K_{p_2} стирола между газовой и полимерной фазой, например полибутадиена, равно нескольким тысячам (табл. 1). Отсюда $K_{\text{эфф}}$, рассчитанный по уравнению (2), практически полностью определяется вкладом полимерной фазы ($K_{p_2}\Phi_2$). Так, например, при $\Phi_1=\Phi_2=0,50$ вклад растворения в водной фазе при $K_p=-5000$ составляет $\sim 0,2\%$, что меньше обычной погрешности определения коэффициентов распределения газохроматографическим методом.

Итак, задача изучения термодинамики взаимодействия компонентов в системе сорбат — латекс в данном случае сводится к изучению системы сорбат — полимерная фаза латекса.

Цель настоящей работы — определение методом ГЖХ коэффициентов распределения и других термодинамических параметров растворения стирола в поли(бутадиен-стирольных) латексах различного состава в интервале $30-80^\circ$.

В работе исследовали полученные эмульсионной полимеризацией латексы бутадиен-стирольных каучуков БС-30, БС-65, БС-85, содержащих 30, 65 и 85 вес.% стирольных звеньев соответственно. Для более полного выяснения влияния состава сополимера на термодинамические свойства растворов стирола в нем определяли также значение $V_{\text{уд}}^0$ последних на чистой полибутадиеновой фазе. С этой целью использовали дважды переосажденный этиловым спиртом из толуольных растворов промышленный каучук СКД.

Приготовление хроматографических колонок производили методом фильтрации [5]. Навеску инертного носителя («Инертон AW-HMDS» (0,15–0,20 мм)) небольшими порциями всыпали в широкогорлый стакан с избыточным количеством латекса, который интенсивно перемешивали с целью создания в поверхностном слое воронки. После полной загрузки носителя полученную суспензию дегазировали под вакуумом 2–3 мин. Затем осевший носитель вновь переворачивали во взвешенное состояние и быстро переносили суспензию на воронку Бюхнера, покрытую капроновой тканью. Избыток латекса отфильтровывали, влажную насадку досушивали при постоянном тщательном перемешивании и слабом нагреве ИК-лампы ($\sim 40^\circ$) до состояния полной сыпучести. Окончательно насадку досушивали до постоянной массы в вакууме при 60° .

Изменяя начальную концентрацию латекса (разбавление дистиллированной водой), легко можно получить насадки с различным удельным содержанием полимера. Точное значение содержания полимера в 1 г насадки устанавливали по убыли массы после прокаливания при 800° . При этом учитывали также потерю массы при отжиге чистого носителя. Достоинством использованной методики является возможность нанесения на твердый носитель полимерной фазы, содержащей любое количество гель-фракции, и следовательно, изучения сшитых полимеров.

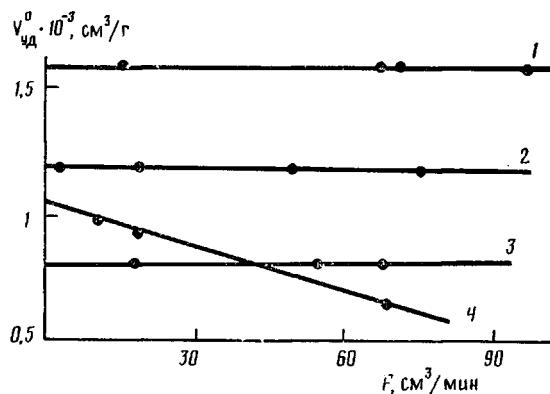


Рис. 1. Влияние скорости потока газа-носителя F на значения $V_{уд}^0$ стирола на полимерной фазе латексов при 60° :
1 — полибутадиен, 2 — БС-30, 3 — БС-65, 4 — БС-85

Значение $V_{уд}^0$ стирола рассчитывали общепринятым методом [6]. Погрешность определения $V_{уд}^0$ не превышала 2% [7].

Значение весовых коэффициентов активности рассчитывали по уравнению [6]

$$\ln \Omega^\infty = \ln \frac{T_n R}{V_{уд}^0 p_1^0 M_1} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0),$$

где $T_n = 273,2^\circ$; p_1^0 — давление насыщенных паров сорбата при температуре опыта T ; B_{11} и V_1^0 — второй вириальный коэффициент паров сорбата и его мольный объем.

Избыточные парциальные свободные энергии G_1^E , энтропии S_1^E и энталпии H_1^E рассчитывали по уравнениям

$$\begin{aligned}\Delta G_1^E &= RT \ln \Omega^\infty \\ \Delta H_1^E &= R \partial \ln \Omega^\infty / \partial (1/T) \\ \bar{S}^E &= (H_1^E - G_1^E) / T\end{aligned}$$

Необходимые для расчета коэффициентов активности вторые вириальные коэффициенты B_{11} для стирола определяли по формуле [7]

$$B_{11}/\bar{V}_{kp} = 0,430 - 0,886(T_{kp}/T) - 0,694(T_{kp}/T)^2 - 0,0375(n_{\phi} - 1)(T/T_{kp})^{4,5},$$

где \bar{V}_{kp} и T_{kp} — критические значения объема и температуры сорбата, n_{ϕ} — эффективное число атомов углерода в молекуле сорбата. Для стирола n_{ϕ} было принято равным 6, $\bar{V}_{kp} = 307 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $T_{kp} = 646 \text{ К}$ [4]. Необходимые значения p_1^0 и V_1 и стирола при $30-80^\circ$ заимствованы из работы [4].

Необходимым условием получения термодинамических характеристик растворов методом ГЖХ является соблюдение условий равновесной хроматографии, а также исключение из расчетных значений $V_{уд}^0$ вкладов обусловленных адсорбцией молекул сорбата на границе раздела фаз полимер — твердый носитель и полимер — газовая фаза.

С целью проверки первого условия изучали влияние скорости потока газа-носителя на значения $V_{уд}^0$ (рис. 1). Из приведенных данных следует, что для полибутадиена и бутадиен-стирольных сополимеров, содержащих 30 и 65 вес.% стирольных звеньев, в диапазоне скоростей потока газа-носителя 10–100 $\text{см}^3/\text{мин}$ зависимость значений $V_{уд}^0$ от скорости потока практически отсутствует и, следовательно, условия равновесной хроматографии выполняются.

В отличие от этих полимеров, для сополимера, содержащего 85 вес.% стирольных звеньев, наблюдается весьма сильная зависимость $V_{уд}^0$ от скорости потока газа-носителя (рис. 1). При этом хроматографические пики стирола оказались размытыми с пологим задним фронтом (рис. 2).

Столь значительное изменение в хроматографическом поведении полимерной фазы латексов при увеличении содержания стирольных звеньев до 85 вес.%, по-видимому, связано с качественным изменением морфологии полимера. С увеличением содержания звеньев стирола повышается вероятность образования достаточно длинных последовательностей стирольных звеньев, что должно приводить к возникновению заметной

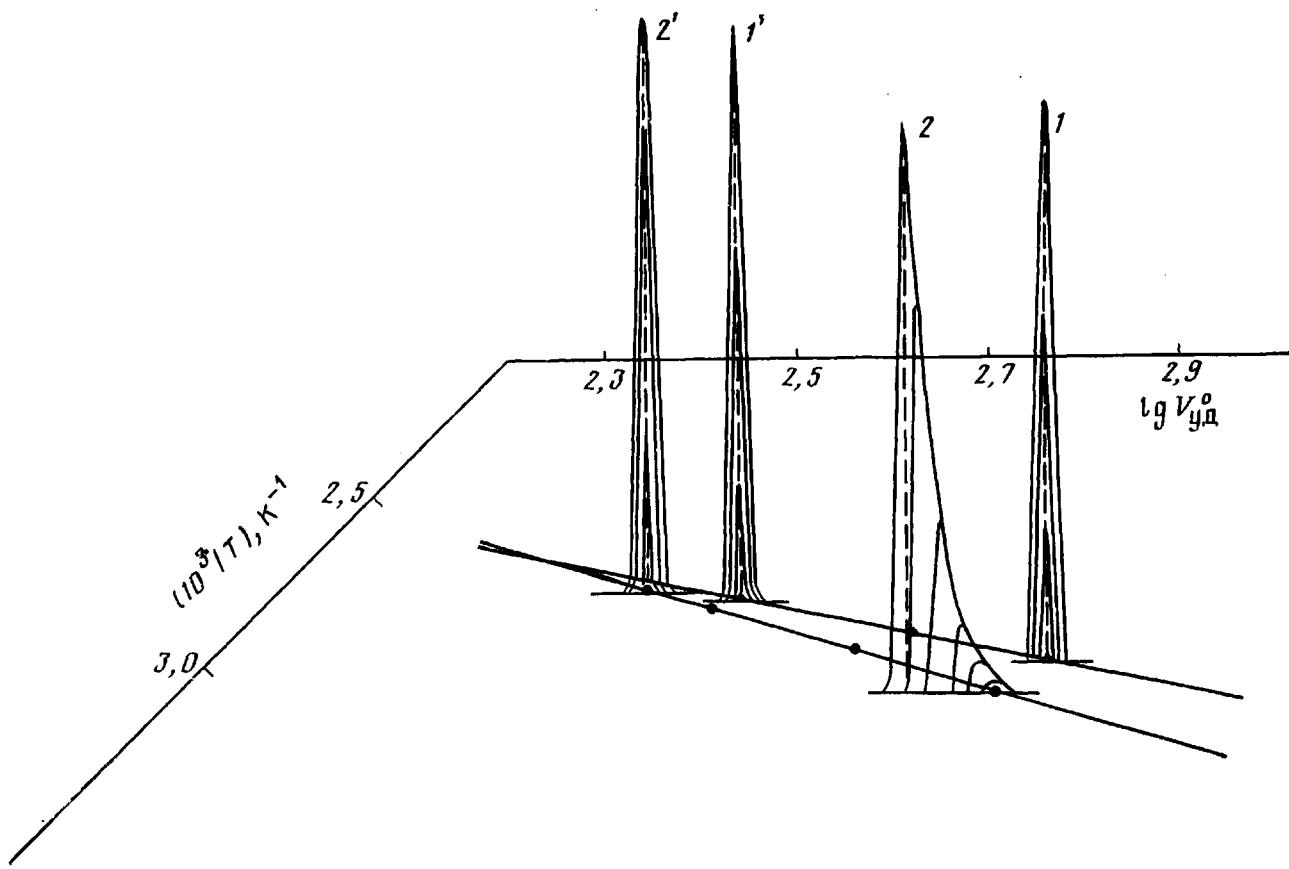


Рис. 2. Влияние состава сополимера и температуры на форму хроматографического пика при 50° (1, 2) и 80° (1', 2') для БС-30 (1, 1') и БС-85 (2, 2')

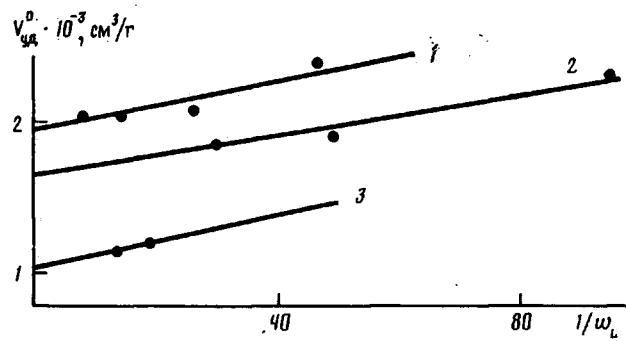


Рис. 3. Влияние толщины пленки полимерной фазы латексов БС-30 (1), БС-65 (2) и БС-85 (3) на значения $V_{уд}^0$ стирола. w_L – количество полимера в колонке, г. Температура 50°

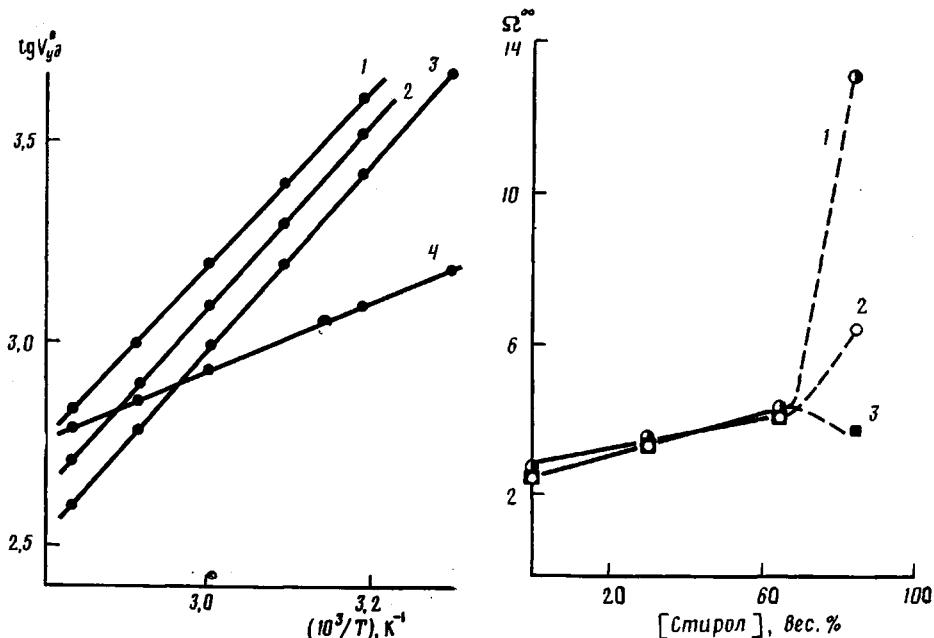


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Диаграммы удерживания стирола на полимерной фазе полибутадиена (1) и латексов БС-30 (2), БС-65 (3) и БС-85 (4)

Рис. 5. Зависимость значений Ω^∞ стирола от состава сополимера при 30 (1), 50 (2) и 70° (3)

микрогетерогенности, т. е. возникают области, обогащенные стирольными звеньями. Однако указанные области проницаемы для молекул сорбата даже ниже температуры стеклования ПС. Следует отметить определенную аналогию в хроматографическом поведении такого сополимера с поведением гомополимера ПС вблизи его T_c [7], когда сорбция молекул сорбата определяется в основном скоростью массопереноса, а не изотермой сорбции. В связи с этим максимум хроматографического пика в случае латекса БС-85 не соответствует равновесной концентрации в системе полимер – сорбат и равновесное значение $V_{уд}^0$ находили экстраполяцией значений $V_{уд}^0$ на бесконечно малую величину пробы, а также на нулевое значение скорости потока газа-носителя. При повышении температуры выше T_c (в общем случае превышение должно быть не менее 25° [8]) эффекты, связанные с медленной массопередачей практически полностью исчезают (рис. 2).

Как известно [9], для учета вкладов адсорбции молекул сорбата на границах раздела фаз в общий удерживаемый объем необходимо полу-

чить зависимость V_{yd}^0 от толщины полимерной пленки на носителе (количества полимера в 1 г насадки). Некоторые такие данные представлены на рис. 3. Экстраполяция на бесконечно большую толщину пленки дает возможность получить значения V_{yd}^0 , определяемые лишь вкладом растворения сорбата в полимере.

Эти значения были использованы для построения диаграмм удерживания (рис. 4) и для расчета значений K_p и Ω^∞ (табл. 1). Как следует из данных табл. 1, с увеличением содержания звеньев стирола в сополимере значения K_p стирола уменьшаются, а значения Ω^∞ растут, т. е. растворяющая способность полимера по отношению к стиролу падает. Особенно резко это падение наблюдается в области сравнительно низких температур при переходе к латексу БС-85 (рис. 5).

В табл. 2 представлены термодинамические характеристики процесса распределения стирола между газовой и полимерной фазами. Следует отметить, что для полибутадиена и сополимеров, содержащих 30 и 65 вес.% стирольных звеньев, термодинамические функции систем полимер — стирол весьма близки между собой и резко отличаются от сополимера БС-85. Так, значения $\Delta\bar{H}_s$ стирола для последнего в ~2,7 раза меньше по абсолютной величине, чем для других образцов, а ΔS имеет даже другой знак $\Delta S > 0$, что еще раз свидетельствует о резком изменении морфологии сополимера при увеличении содержания стирольных звеньев выше 65 вес.%.

Значения K_p могут быть использованы для оценки предельно допустимой остаточной концентрации мономера в латексах, при которой обеспечивается его равновесная концентрация в воздухе ниже предельно допустимой в отношении токсичности и взрывоопасности концентрации мономерного стирола в воздухе. Следует отметить, что при расчете коэффициента распределения обычно концентрацию растворенного вещества в полимере выражают в массовых процентах w_1 . Однако концентрацию вещества в газовой фазе удобно оценивать в объемных процентах v_1 . Тогда, как легко показать, выражение для K_p будет иметь вид

$$K_p = c_{\text{ж}}/c_r = [(w_1 \rho \cdot 10)/M_1] / \left[(pv_1) / \left(100RT \left(1 + \frac{B_{22}pv_1}{100RT} \right) \right) \right], \quad (3)$$

где p — общее давление в системе; ρ — плотность полимерной фазы; M_1 — ММ сорбата; R — газовая постоянная; T — температура, К; B_{22} — второй вириальный коэффициент уравнения состояния газа-носителя.

При $p=1$ атм выражение (3) упрощается

$$K_p = \frac{w_1 \cdot 10}{M_1} \rho / \left[\frac{v_1}{8,205T(1 + (B_{22}v_1/8,205T))} \right] \quad (4)$$

Таким образом, предельно допустимая концентрация углеводородов в полимерной фазе латекса w_1^n (вес.%) составляет

$$w_1^n = \frac{K_p M_1}{10\rho} \left[\frac{v_1^n}{8,205T(1 + (B_{22}v_1^n/8,205T))} \right] \quad (5)$$

Или в пересчете на весовую концентрацию в латексе

$$w_1^n = \frac{V_{yd} M_1 v_1^n}{8,205T} \left[\frac{c_{\text{ж}}}{1 + (B_{22}v_1^n/8,205T)} \right], \quad (6)$$

где v_1^n — нижний предел взрываемости смесей углеводородов с воздухом (об.%) или предельно допустимая в отношении токсичности концентрация углеводорода в воздухе; $c_{\text{ж}}$ — концентрация полимерной фазы в латексе (вес.%).

Следовательно, для оценки предельно допустимых остаточных концентраций мономера достаточно определить значение удельного удерживаемого объема мономера на соответствующей полимерной фазе и воспользоваться уравнением (6).

Таблица 2

Изменения парциальных мольных значений свободной энергии ΔG ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$), энталпии ΔH_S ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$) и энтропии ΔS ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$) процесса распределения стирола между газовой и полимерной фазами

Полимер	$-\Delta \bar{H}_S$	$-\Delta G$	$-\Delta S$										
		30°		40°		50°		60°		70°		80°	
Полибутадиен	42,1 ±0,5	22,35 ±0,05	65±2	21,78 ±0,05	65±2	21,19 ±0,05	65±2	20,61 ±0,05	64±2	20,03 ±0,05	64±2	19,46 ±0,05	64 ±2
БС-35	43,5 ±0,5	21,82 ±0,05	71±2	21,18 ±0,05	71±2	20,52 ±0,05	71±2	19,88 ±0,05	71±2	19,23 ±0,05	71±2	18,59 ±0,05	70 ±2
БС-65	44,6 ±0,5	21,68 ±0,05	75±2	21,09 ±0,05	75±2	20,41 ±0,05	75±2	19,73 ±0,05	75±2	19,04 ±0,05	75±2	18,36 ±0,05	74 ±2
БС-85	16,5 ±1	18,90 ±0,1	-8±3	19,4 ±0,1	-8±3	19,2 ±0,1	-8±3	19,4 ±0,1	-9±3	19,5 ±0,1	-9±3	19,7 ±0,1	-9 ±3

Так, например, предельно допустимая в отношении токсичности концентрация стирола в воздухе равна 5 мг/м³ [10] или 1,25·10⁻⁴ об.%. Тогда при 30° предельно допустимая концентрация стирола в латексе БС-30 при концентрации латекса равной 50%, рассчитанная по уравнению (6) равна 1,5·10⁻³ вес.%. Аналогичным образом по уравнению (6) было получено значение предельно допустимой в отношении взрывоопасности концентрации бутадиена в полибутадиене: $w_1^n = 0,095$ вес.%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., 1970. 160 с.
2. Laub R. J., Purnell J. H. // J. Chromatogr. 1978. V. 161. P. 59.
3. Purnell J. H., Vergas de Andrade J. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3585.
4. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 13/Ed. by Mark H. F., Gaylord N. G. N. Y., 1970. P. 136.
5. Руководство по газовой хроматографии. Т. 1/Под ред. Лейбниц Э., Штруппе Х. Г. М., 1988. С. 267.
6. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978. 247 с.
7. Нестеров А. Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев, 1988. 183 с.
8. Braun I. M., Guilett I. E. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 882.
9. Березкин В. Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М., 1976. 112 с.
10. Вредные вещества в промышленности. Т. 1. М. 1976. С. 116.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
08.08.90

A. P. Voznyakovskii, A. N. Genkin, O. S. Chechik,
N. A. Petrova, V. G. Moiseeva

THERMODYNAMICS OF INFINITE-DILUTE SOLUTIONS OF STYRENE IN BUTADIENE-STYRENE LATEXES

Summary

Thermodynamics of infinite-dilute solutions of styrene in some commercial butadiene-styrene latexes (BS-30, BS-65, BS-85) has been studied by GLC method. The chromatographic packings were prepared containing as an immobile phase the latexes polymer phase available also for polymer phases with essential content of the gel fraction. Thermodynamic functions of dissolution of styrene in latexes were calculated for the 30-80° range. Formation of the supermolecular structure when increasing the content of styrene units in a copolymer up to 85 weight % was observed. The expressions were derived permitting to find from chromatographic data the limiting (in the sense of toxicity and explosion hazard) concentrations of volatile hydrocarbons in latexes.