

УДК 541.182.42

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ СТИРОЛА В ПРОЦЕССЕ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Б. Т. Лапан, Р. В. Кучер, Е. Д. Енальев

Сусpenзионная полимеризация протекает в каплях мономера, эмульгированного в воде. В реакции сусpenзионной полимеризации выделяются три периода [1]. В течение первого периода наблюдается тенденция отдельных капель жидкого мономера как к коалесценции, так и к дроблению на более мелкие. Во втором периоде образуется полимер, который растворяется в оставшемся мономере, при этом гранулы приобретают повышенную вязкость и проявляют тенденцию к слипанию в комок (клейкий период). Последнее явление можно предотвратить, применяя стабилизаторы. В третьем периоде гранулы полимера превращаются в твердые частицы шарообразной формы. Основная трудность при сусpenзионной полимеризации заключается в предотвращении слипания отдельных гранул во втором периоде. Слипание обычно наблюдается при степени превращения мономера в полимер 30—70% [2].

До настоящего времени не существует строго научного объяснения механизма стабилизации гранул полимера в процессе сусpenзионной полимеризации. Стабилизаторы, пригодные для сусpenзионной полимеризации мономеров, подбирают эмпирически. Эмульсии мономеров, стабилизованные водными сусpenзиями бентонитов, отличаются высокой устойчивостью, которая позволяет осуществлять процесс сусpenзионной полимеризации без диспергирующего перемешивания [3]. Бентонитовые глины обладают высокоразвитой поверхностью и способны образовывать тиксотропные структурированные системы [4].

Наряду с функцией стабилизатора глинистый компонент выполняет также функцию материала для образования структурного каркаса, внутри которого расположены капельки мономера. Вместе с покрывающими их частицами бентонита они сами становятся звеньями структурных цепей и соединяющими их узлами, что приводит к большей прочности структурного каркаса [5].

Таким образом, в случае применения бентонитовых сусpenзий в качестве стабилизатора полимеризационных эмульсий капельки мономера, а затем и образовавшиеся из них гранулы полимера, отделены друг от друга структурированной водной средой и лишены возможности перемещаться относительно дисперсионной среды [6]. Адсорбционные слои стабилизатора обладают высокой механической прочностью и надежно предотвращают отдельные гранулы от слипания [7].

Знание кинетических закономерностей изменения свойств структурированных эмульсий в процессе полимеризации в большой мере помогло бы исследователям и технологам правильно выбрать температурный режим процесса и заблаговременно предупредить слипание гранул полимера.

Цель настоящей работы — изучение кинетических изменений структурно-механических свойств эмульсий стирола со структурированной дисперсионной средой в процессе сусpenзионной полимеризации.

Экспериментальная часть

Исследовали изменение предельного статического напряжения сдвига (СНС) эмульсии стирола в процессе суспензионной полимеризации, проходящей без диспергирующего перемешивания. Использовали стирол с содержанием основного вещества не менее 99,7%. В качестве стабилизатора эмульсии стирола применяли 4%-ную водную суспензию Na-формы бентонита Пыжевского месторождения, состоящего на 99% из минерала монтмориллонита. Суспензии бентонитов — гидрофильны. Для того чтобы направить частицы бентонита на границу раздела фаз необходимо на поверхности минерала создать гидрофобные участки. «Мозаичность» поверхности достигалась модифицированием бентонита поверхностноактивными веществами (ПАВ) и веществами типа «защитного коллоида».

Эти вещества адсорбируются гидрофильными группами на поверхности бентонита, гидрофобизируя ее углеводородными цепями, обращенными наружу. В результате ориентированной

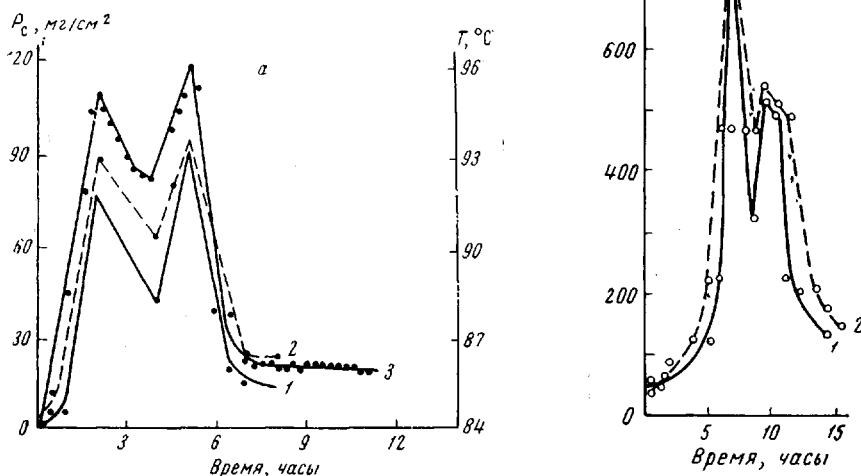


Рис. 1. Зависимость СНС P_c^1 и P_c^{10} полимеризационной эмульсии стирола (1 — P_c^1 и 2 — P_c^{10}) и разогрева системы (3) от времени полимеризации. Соотношение фаз 1 : 1,25 (а) и 1 : 0,8 (б)

адсорбции происходит изменение соотношения гидрофильных и гидрофобных участков на поверхности бентонитов.

Для изменения соотношения гидрофильных и гидрофобных участков на поверхности бентонита использовали водный раствор метилцеллюлозы с вязкостью 36,89 спуз и содержанием групп $-\text{OCN}_3$ — 30%, а также водорастворимый продукт конденсации мочевины, формальдегида и окиси этилена. Продукт характеризовался следующими показателями: соотношение мочевины и формальдегида 1 : 2, насыщенные окисью этилена — до 28—30% по привесу. Инициатор полимеризации — перекись бензоила. Содержание основного вещества составляло 99%.

Рецептура исходной полимеризационной эмульсии (вес. %): стирол — 99,5, перекись бензоила — 0,5, Na-бентонит — 2,5, метилцеллюлоза — 0,02, вода дистиллированная — 122,48, соотношение фаз (стирол — вода) — 1 : 1,25.

Полимеризацию стирола проводили в стеклянных ампулах с необходимым количеством для измерения СНС эмульсии стирола, стабилизованной суспензией Na-бентонита, модифицированным раствором метилцеллюлозы.

Измерения СНС проводили на видоизмененном приборе СНС-2 [8]. Для проведения измерений вынимали ампулу из термостата и сразу же погружали в сосуд со льдом. По истечении 1 часа ампулу вынимали из сосуда и помещали в штатив. После того, как полимеризационная масса принимала комнатную температуру, ампулу осторожно разбивали и проводили измерения СНС через 1 и 10 мин., которые обозначим P_c^1 и P_c^{10} . Пробы для определения измерения СНС эмульсии в процессе полимеризации отбирали через каждые полчаса. Таким образом, были получены кривые зависимости СНС структурированных эмульсий стирола в зависимости от времени полимеризации (рис. 1, кривые 1, 2). Полимеризация в данном случае проводилась при постоянной температуре термостата (85°), т. е. при так называемом статическом режиме полимеризации.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, кривая зависимости СНС эмульсии стирола в процессе полимеризации от времени ее проведения имеет два пика: один через 2 часа, другой — через 5 час. от начала полимеризации. Если бы на изменение структурно-механических свойств полимеризационных эмульсий влияли только вышеуказанные три периода полимеризации [1], то кривая зависимости СНС структурированных эмульсий от времени полимеризации имела бы только один пик, так как в первом и втором периоде реакционная масса приобретает повышенную вязкость. Предельное СНС эмульсий тем выше, чем больше вязкость. Во время же третьего периода гранулы полимера превращаются в твердые частицы и вязкость массы (сuspензии полимера в водной фазе) резко уменьшается. Для выяснения причины, вызывающей наличие двух пиков на кривой зависимости значения СНС структурированных эмульсий стирола, параллельно проводили измерения температуры разогрева реакционной массы в зависимости от времени полимеризации (рис. 1, кривая 3) по методике, описанной в [9]. Как видно из приведенной кривой, несмотря на постоянную температуру термостата, температура разогрева реакционной массы изменяется также скачкообразно. Это объясняется тем, что тепло не успевает отводиться из реакционной массы, являющейся плохо теплопроводящей средой (отсутствие конвекционных токов). При сопоставлении кривых рис. 1 наблюдали практическое совпадение пиков разогрева системы с пиками максимального увеличения значения СНС структурированных эмульсий стирола.

В связи с этим была определена зависимость СНС структурированных эмульсий стирола от температуры и найдено, что с ростом температуры величина СНС возрастает. Следовательно, начало полимеризации характеризуется разогревом системы, а также упрочнением структуры в дисперсионной среде эмульсии стирола и, следовательно, увеличением значения СНС. Наблюдающееся последующее скачкообразное падение СНС эмульсии стирола связано с изменением температуры реакционной массы за счет выделения тепла при полимеризации. В конце процесса полимеризации СНС реакционной массы снижается, так как конечный период характеризуется выравниванием температуры и понижением вязкости водной фазы.

Было измерено также изменение значения СНС эмульсии стирола со структурированной дисперсионной средой в процессе полимеризации, которую проводили по ступенчатому температурному режиму (90° — 8,5 час. и 120° — 6 час.).

Как видно из рис. 1, б, характер кривой зависимости предельного статического напряжения сдвига эмульсии стирола от времени полимеризации не меняется при изменении температурного режима проведения процесса. Были изучены также другие причины, влияющие на распределение температур в реакционной системе в процессе полимеризации. Свойства ПАВ, применяемых для модификации бентонита, не влияют на температуру разогрева полимеризационной массы (рис. 2). Это следовало ожидать, исходя из того, что ПАВ не влияют на теплопроводность системы, от которой зависит температура разогрева полимеризационной массы.

Соотношение фаз полимеризационных эмульсий со структурированной дисперсионной средой существенно влияет на изменение температуры разогрева реакционной массы (рис. 3). По мере увеличения относительного содержания мономера максимальная температура полимеризационной массы возрастает. Наибольший разогрев системы ($100,2^\circ$) наблюдается при соотношении фаз стирол — вода $1 : 0,6$. Соотношение фаз влияет как на величину максимальной температуры разогрева системы, так и на время, в течение которого наблюдается максимальная температура полимеризационной массы. Чем больше относительное содержание мономера,

тем раньше достигается максимальный разогрев системы, что в свою очередь влияет на величину и время появления пиков на кривых зависимости СНС эмульсий стирола от времени полимеризации. Такая зависимость температуры реакционной массы от соотношения фаз объясняется различной скоростью отвода тепла, выделяемого в процессе полимеризации, что характерно для всех реакций, протекающих в эмульсиях. Чем

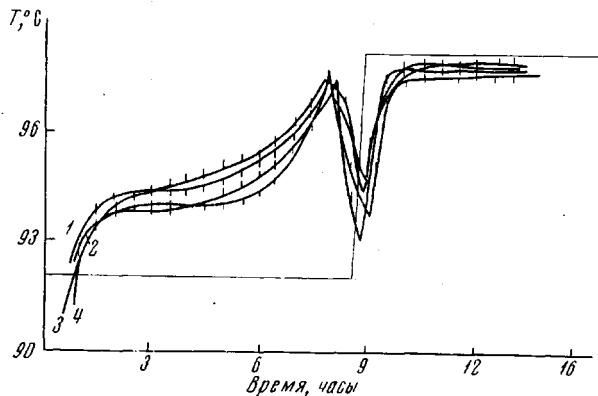


Рис. 2. Зависимость разогрева реакционной массы от природы ПАВ:

1 — метилцеллюлоза, вязкость 1%-ного раствора — 328 спуз; 2 — продукт конденсации мочевины, формальдегида и оксиэтоксигенита; 3 — метилцеллюлоза, вязкость 1%-ного раствора 36,8 спуз; 4 — сольвар

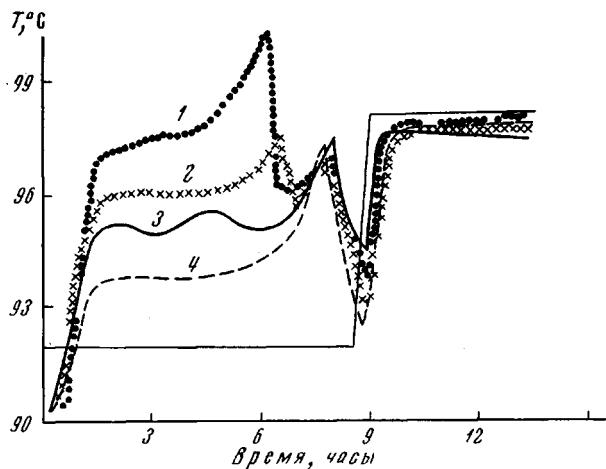


Рис. 3. Зависимость разогрева реакционной массы от соотношения фаз:

1 — 1 : 0,6; 2 — 1 : 0,8; 3 — 1 : 1; 4 — 1 : 1,25

меньше относительное содержание мономера, тем лучше отводится тепло, выделяемое при разогреве системы, и наоборот.

Таким образом, зная кинетику изменения температуры реакционной массы и ее структурно-механических свойств, можно регулировать скорость процесса полимеризации и правильно выбирать температурный режим его проведения. При низкой скорости полимеризации и быстром подъеме температуры более вероятно слипание гранул полимера друг с другом. Зная кинетику изменения структурно-механических свойств структурированных эмульсий, можно предотвратить ее слипание. Как показали опытные данные, чем выше начальное значение СНС полимеризационной эмульсии со структурированной дисперсионной средой, тем менее вероятно слипание гранул полимера в процессе полимеризации.

Выводы

1. Исследовано изменение структурно-механических свойств эмульсий стирола со структурированной дисперсионной средой в процессе полимеризации. Найдено, что значение предельного статического напряжения сдвига эмульсии в процессе полимеризации изменяется скачкообразно с изменением температуры при саморазогреве реакционной системы.

2. Вещества, применяемые для модификации поверхности бентонита, не изменяют температуру саморазогрева полимеризационной системы, так как не влияют на ее теплопроводность.

3. Соотношение фаз существенно влияет на изменение температуры разогрева реакционной массы. Чем больше относительное содержание мономера в эмульсии, тем больше максимальная температура разогрева реакционной системы и тем быстрее она достигается.

Донецкий государственный
университет

Поступила в редакцию
5 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Hohenstein, Polymer Bull., 1, 13, 1945.
2. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд-во «Химия», 1964, стр. 98.
3. Англ. пат. № 802061, № 802062, 1959.
4. Н. Н. Серб-Сербина, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 9, 38, 1947.
5. Э. Г. Кистер, Эмульсионные глинистые растворы, ГИНТИ, 1958, стр. 7.
6. В. Д. Енальев, Б. Т. Лапан, Л. В. Гуренко, Коллоидн. ж., 30, 366, 1968.
7. П. А. Ребиндер, Конспект общего курса колloidной химии, Изд-во МГУ, 1949.
8. А. Б. Тайбман, А. Ф. Корецкий, Докл. АН СССР, 140, 1128, 1961.
9. А. Г. Мережанов, В. Т. Абрамов, Л. Т. Абрамова, Докл. АН СССР, 171, 901, 1966.

CHANGE IN BEHAVIOR OF STRUCTURATED STYRENE EMULSIONS IN COURSE OF SUSPENSION POLYMERIZATION

B. T. Lapan, R. V. Kucher, E. D. Enal'ev

Summary

In order to study kinetic changes in structural-mechanical behavior of styrene emulsions with structurated dispersion medium, static longitudinal shear stress (SLS) of the emulsions has been measured in dependence on polymerization time. SLS is changed in spasmodic way parallel with temperature at self-heating of reaction mass. Regulators of hydrophobic-hydrophylic balance in bentonit used as emulsion stabilizer do not effect the temperature of self-heating. Phase ratio in emulsion considerably effects the temperature of self-heating.