

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 1

УДК 541.64:547.322

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЧНОСТЬ АДСОРБИОННЫХ СЛОЕВ МЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ ПРИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

*Е. И. Шварев, З. С. Захарова, С. А. Никитина*

Исследовано влияние низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы на процессы структурирования в адсорбционных слоях метилцеллюзы (МЦ). Показано, что в присутствии ПАВ независимо от их природы в статических условиях опыта прочность адсорбционных слоев МЦ уменьшается вследствие вытеснения ее с границы раздела фаз более активными ПАВ. В условиях супензионной полимеризации винилхлорида, где межфазная поверхность очень велика и постоянно обновляется из-за интенсивного перемешивания, роль ПАВ главным образом сводится к снижению межфазного натяжения и облегчению диспергирования системы. Фактор вытеснения молекул МЦ с границы раздела фаз ПАВ оказывает заметное влияние лишь при сравнительно больших концентрациях последних.

Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы структурирования в адсорбционных слоях метилцеллюзы (МЦ) [1, 2] можно представить себе двумя способами: с одной стороны, они могут вытеснять молекулы МЦ с границы раздела фаз и тем самым уменьшать их концентрацию в адсорбционном слое, с другой — они могут влиять на склонность МЦ к структурообразованию в объеме слоя.

В данной работе сделана попытка оценить роль каждого из этих возможных путей воздействия ПАВ на прочность межфазного адсорбционного слоя МЦ.

Условия полимеризации винилхлорида (ВХ), определение диаметра зерен полимера, среднего диаметра частиц, входящих в агрегат, удельной поверхности порошка ПВХ, межфазного натяжения на границе вода — масло описаны в работе [1]. Реологические свойства концентрированных растворов МЦ в присутствии низкомолекулярных ПАВ изучали на ротационном вискозиметре «Реотест» типа RV. Межфазную прочность  $P_s$  измеряли по методу закручивания диска, расположенного на границе фаз и подвешенного на упругой нити [3]. В работе использовали вольфрамовые пугти длиной 25 см и диаметром 0,05 см. Измерения предельного напряжения сдвига адсорбционных слоев МЦ проводили в статических условиях на границе бензол — вода. Ранее [4] было показано, что природа масляной фазы влияет лишь на абсолютное значение прочности. В качестве ПАВ исследовали неионогенные водо- и маслорастворимые ОП-10, ОП-20; маслорастворимые ОП-4, монолаурат сорбита (МЛС) и ионогенное — алкилмонасульфонат натрия (Е-30). В качестве защитного коллоида использовали МЦ с содержанием метоксильных групп 28–29% и степенью полимеризации ~150.

Влияние водорастворимых ПАВ на процессы структурирования изучали в объеме концентрированных водных растворов МЦ, поскольку структурообразующие свойства защитного коллоида в растворе и в межфазном адсорбционном слое обычно считаются аналогичными [2]. При этом показано, что структурная вязкость концентрированных растворов МЦ изменяется в зависимости от концентрации и природы присутствую-

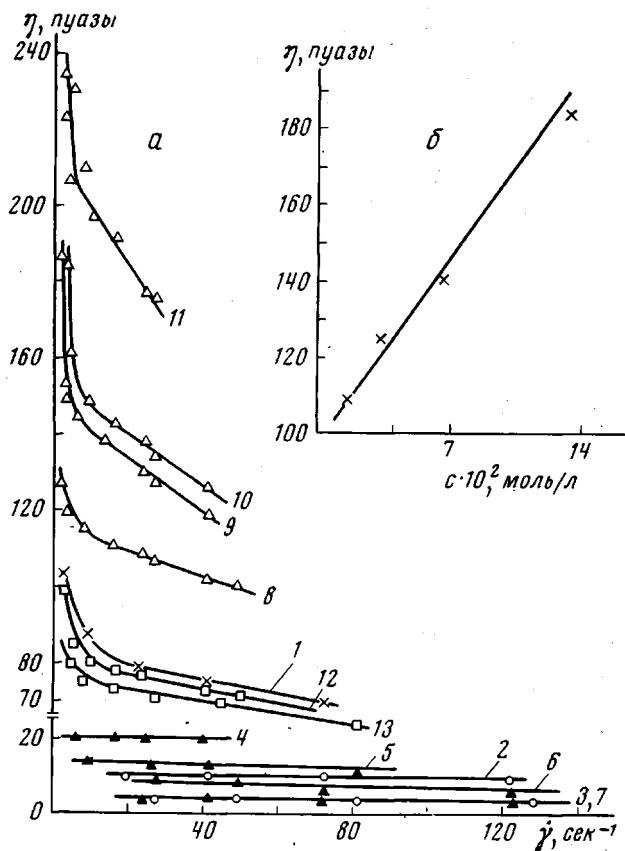


Рис. 1. Зависимость вязкости 10%-ного водного раствора МЦ без добавок (1) и в присутствии ОП-20 (2, 3); ОП-10 (4–7); Е-30 (8–11) и ОП-4 (12, 13) с концентрациями 3,3 (2, 5); 6,6 (3, 6); 1,65 (4); 13,2 (7, 12); 1,64 (8); 3,28 (9); 6,56 (10); 13,12 (11) и 19,8 (13) от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (а) и от концентрации Е-30 при  $\dot{\gamma}=20$  (б)

щих в системе ПАВ (рис. 1). Как видно из рис. 1, а (кривые 8–11), ионогенное ПАВ Е-30 способствует процессам структурирования, что проявляется в увеличении вязкости растворов МЦ, которая возрастает пропорционально концентрации ПАВ (рис. 1, б), неионогенные же (ОП-4, ОП-10, ОП-20) наоборот – уменьшают структурообразование МЦ в водном растворе (рис. 1, а, кривые 2–7, 12, 13). Однако введение водорасстворимых ПАВ независимо от их природы приводит к уменьшению прочности межфазного слоя МЦ в системе вода – бензол (рис. 2). Более того, ионогенное ПАВ, способствующее структурированию МЦ в растворе, приводит к более резкому падению прочности при концентрациях даже на порядок меньших, чем неионогенные.

Наблюдаемое явление можно объяснить, по-видимому, лишь вытеснением МЦ с границы раздела фаз такими ПАВ, как Е-30, ОП-10, ОП-20, МЛС и уменьшением структурообразования МЦ в объеме слоя в присутствии ОП-4. Это подтверждается и закономерностями в изменении межфазного напряжения  $\sigma_{12}$  на границе раздела водный раствор МЦ – бензол при введении в эту систему ПАВ (рис. 3).

МЦ, как видно из рис. 3, а, по своим поверхностно-активным свойствам уступает Е-30, МЛС, ОП-10, ОП-20 и действительно может быть вытеснена ими с границы раздела фаз.

Возможность вытеснения МЦ подтверждается и адсорбционными кривыми для систем, в которых наряду с молекулами МЦ присутствуют ПАВ

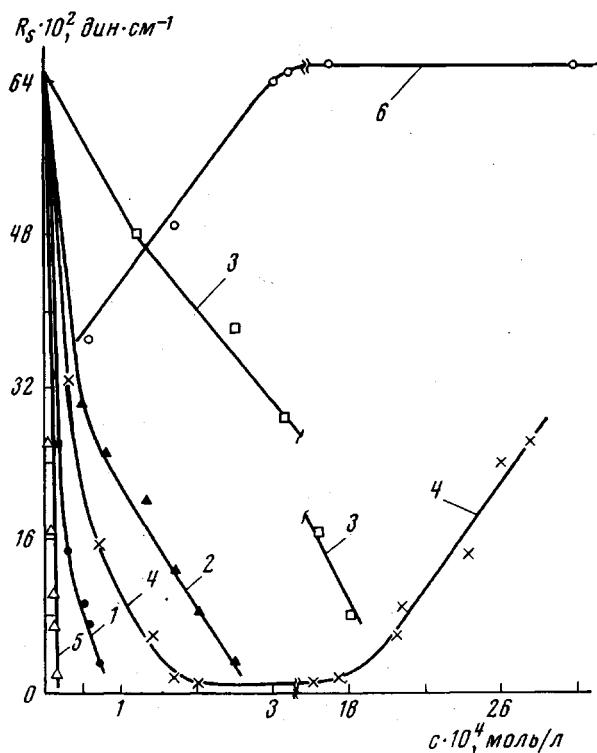


Рис. 2. Зависимость прочности межфазных адсорбционных слоев МЦ от концентрации ОП-20 (1); ОП-10 (2); ОП-4 (3); МЛС (4); Е-30 (5) и МЦ (6) для систем 0,01%-ный водный раствор МЦ – бензол. Здесь и на рис. 3 ОП-10 и ОП-20 вводили в масляную фазу; концентрацию МЦ выражали в осново-молях на літр

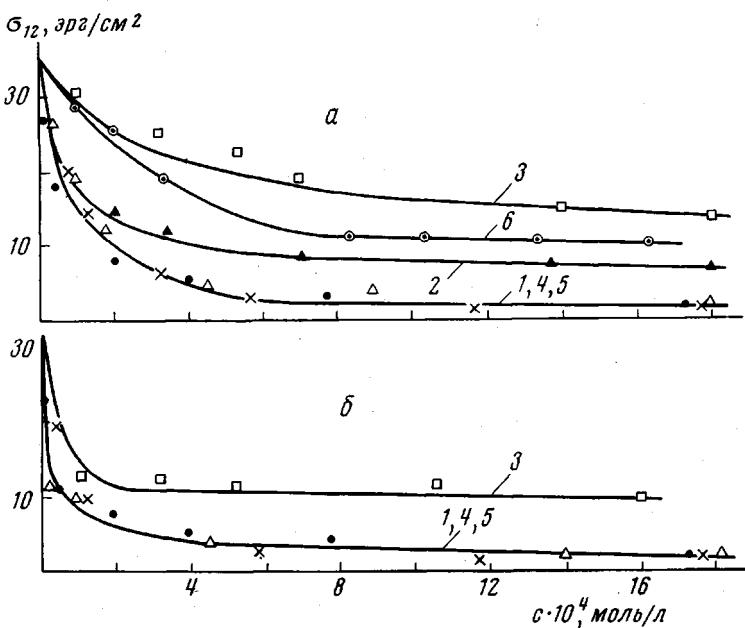


Рис. 3. Зависимость межфазного натяжения в системах вода – бензол (а) и 0,005%-ный водный раствор МЦ – бензол (б) от концентраций ОП-20 (1); ОП-10 (2); ОП-4 (3); МЛС (4); Е-30 (5) и МЦ (6)

(рис. 3, б). В области концентраций, при которых происходит полное насыщение адсорбционных слоев, кривые 1, 4, 5 занимают такое же положение, как и соответствующие им кривые для систем без МЦ.

Кроме того, прочность межфазных адсорбционных слоев с ростом концентрации ПАВ падает так, как если бы в системе уменьшалась концентрация МЦ (рис. 2, кривая 6).

Исключение составляют системы с МЛС, в которых при больших концентрациях прочность возрастает (рис. 2, кривая 4). Наблюдаемое возрастание прочности связано с появлением на границе раздела фаз тонкой структурированной пленки вследствие квазиспонтанного эмульгирования за счет перераспределения МЛС между фазами [5]. Образовавшаяся пленка видна невооруженным глазом.

Необходимо отметить, что образование микроэмulsion наблюдалось и в случае присутствия в системе более  $18 \cdot 10^{-4}$  моль/л исследуемых ОП. Однако при этом в основном образовывалась микроэмulsion типа «вода в масле», свойства которой ранее изучались авторами работ [5], показавшими, что капли этой эмульсии не склонны к структурообразованию. Таким образом, роль большинства исследованных различной природы ПАВ в рассматриваемой системе сводится главным образом к вытеснению защитного коллоида с границы раздела фаз.

В условиях сусpenзионной полимеризации BX, где межфазная поверхность очень велика, а применяемые количества ПАВ малы (<0,1%), существенного вытеснения МЦ из адсорбционного слоя низкомолекулярными ПАВ может и не быть. Роль ПАВ в этом случае сводится главным образом лишь к снижению межфазного натяжения и облегчению диспергирования системы. Возможность совместного присутствия МЦ и ПАВ на границе раздела фаз подтверждается данными, приведенными на рис. 1. В области малых концентраций ПАВ (в смеси с МЦ) наблюдается большее снижение межфазного натяжения (рис. 3), чем в случае одних только ПАВ (рис. 3, а), что можно объяснить только совместным действием МЦ и исследуемого ПАВ.

Результаты сусpenзионной полимеризации BX в присутствии ПАВ приведены в таблице.

При сравнительно небольших концентрациях ПАВ в полимеризационной системе (опыты 2, 3, 6–10) их роль в основном сводится к снижению межфазного натяжения и увеличению удельной поверхности исходной полимеризующейся эмульсии  $s$ . Размер конечного зерна полимера при этом практически не изменяется, что свидетельствует о достаточной прочности

**Влияние ПАВ на процессы агрегирования при сусpenзионной полимеризации BX**  
(автоклав объемом 200 л,  $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{BX}] = 2$ ;  $[\text{МЦ}] = 0,08\%$   
в расчете на  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $48^\circ$ ; 250 об/мин)

Опыт, №	ПАВ	$\text{ПАВ} \cdot 10^4$ , моль/л	Средний диаметр, мкм		Степень агрегации	$s \cdot 10^2$ , $\text{см}^2/\text{г}$	Поверхностная концентрация исходной эмульсии $\cdot 10^6$ , $\text{г}/\text{см}^2$	
			зерен ПВХ	первичных частиц			МЦ	ПАВ
1	—	—	50,0	41,0	1,80	14,6	1,560	—
2	ОП-4	3,27	50,0	33,0	3,48	18,2	1,250	0,313
3	ОП-4	6,54	51,0	30,0	4,92	20,0	1,140	0,570
4	ОП-4	9,81	60,0	25,0	13,80	24,0	0,950	0,710
5	—	—	62,0	32,0	6,80	18,7	1,220	—
6	ОП-20	1,20	66,0	30,0	10,60	20,0	1,140	0,260
7	ОП-20	2,40	67,5	28,6	13,00	21,0	1,080	0,540
8	ОП-20	3,60	67,0	21,0	26,90	28,6	0,796	0,595
9	Е-30	4,23	60,0	29,0	8,90	20,6	1,110	0,276
10	Е-30	8,46	60,9	22,0	21,00	27,2	0,840	0,420
11	Е-30	12,69	75,0	15,0	125,00	40,0	0,570	0,427

защитного адсорбционного слоя. С ростом же концентрации ПАВ в полимеризующейся эмульсии поверхностная концентрация МЦ уменьшается не только за счет увеличения межфазной поверхности, но и за счет частичного вытеснения МЦ из адсорбционного слоя, что приводит к уменьшению его прочности и проявляется в увеличении размеров конечных полимерных зерен (опыты 4, 11). В случае же применения больших количеств ПАВ (0,1–0,2%) полимеризующаяся эмульсия становится настолько неустойчивой, что процессы агрегирования приводят к получению сплошной монолитной массы.

Поступила в редакцию  
20 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Шварев, З. С. Захарова, С. А. Никитина, Труды по химии и химич. технол., Горький, 1972, № 3, 73.
2. В. И. Измайлова, З. Д. Туловская, А. Ф. Эль-Шими, Л. Г. Надел, И. Г. Алексеева, Докл. АН СССР, 191, 1081, 1970; Е. П. Шварев, Диссертация, 1970.
3. Масло-жировая, эфиромасличная и парфюмерная промышленность (научно-техн. информ.), 1967, вып. 1.
4. Е. П. Шварев, С. А. Никитина, Н. М. Чернышева, Коллоидн. ж., 32, 916, 1970.
5. С. А. Никитина, О. С. Мочалова, Коллоидн. ж., 30, 264, 1968.