

УДК 541.64 : 542.952

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР
ПОЛИСТИРОЛА**

*Коршак В. В., Чалых А. Е., Козырева Н. М.,
Кирилин А. И., Сережечкина Ю. Н.*

Изучено влияние различных факторов на образование полых микросфер в процессе вспенивания гранул супензионного полистирола при температурах, близких к температуре кипения вспенивающего агента. Показана идентичность неизотермической кинетики вспенивания и термомеханических кривых, определены критические размеры исходных частиц, при которых происходит образование полиячеистой структуры. Показано, что эти размеры зависят от коэффициента диффузии вспенивающего агента, причем увеличение скорости диффузии приводит, как правило, к возрастанию критического размера гранул и повышению вероятности образования моносфер. Проведена математическая обработка полученных данных, найдена система уравнений, описывающих кинетические закономерности вспенивания гранул полистирола жидкими вспенивающими агентами.

Разработка новых и совершенствование существующих способов получения полых полимерных микросфер [1–4] различного размера, удовлетворяющих повышенным требованиям к сферичности, бездефектности и равномерности по толщине оболочек, связано с необходимостью детального изучения закономерностей образования (вспенивания) полых сферических частиц, что и являлось целью настоящей работы.

Был использован метод получения микросфер путем вспенивания гранул ПС различных размеров от 50 до 800 мкм, содержащих в качестве вспенивающего агента органические растворители: гептан, октан, толуол. Растворители применяли марки х.ч. и ч.д.а. и дальнейшей очистке не подвергали.

Содержание вспенивающего агента в гранулах изменяли от 1 до 8 вес.%. Гранулы ПС получали методом супензионной полимеризации стирола в присутствии вспенивающих агентов и перекиси бензоила (1–2 вес.% при 80° в течение 8 час.). Стирол подвергали экстракции 10%-ным раствором NaOH, водой, затем высушивали CaCl_2 и перегоняли в вакууме.

Молекулярная масса ПС изменялась в пределах $(20\text{--}40)\cdot 10^3$. Содержание вспенивающего агента в гранулах определяли взвешиванием образцов до и после удаления вспенивателей в вакууме при 90° в течение суток.

Неизотермическую кинетику изменения размеров гранул, т. е. кинетику вспенивания изучали традиционными оптическими методами в вакуумных кюветах на отдельных гранулах ПС. Кинетику десорбции вспенивающего агента, сопровождающей процесс вспенивания, определяли на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,7–1,0 мг/м.м.

Десорбционные измерения проводили на образцах отдельных фракций гранул, которые получали путем рассеивания исходных частиц на эталонных ситах.

Все измерения выполнены для линейных режимов подъема температуры в интервале внешних давлений от 50 до 760 тор. Скорость подъема температуры варьировали от 1 до 100 град/мин.

Анализ кинетических кривых вспенивания гранул ПС (рис. 1, 2) показал независимость кинетики процесса от того, является или нет вспенивающий агент растворителем для ПС. Вспенивание происходит при температурах T_v , несколько превышающих или близких к температурам

кипения растворителей: для гептана $T_b=102^\circ$, для толуола $T_b=107^\circ$ ($T_{кип}=110^\circ$ при атм. давлении). Следует иметь в виду, что это наблюдается при $T_{кип} \geq T_c$ полимера; если же $T_{кип} < T_c$ (этот случай реализуется при понижении внешнего давления), то T_b близка к T_c полистирола.

Понижение молекулярной массы ПС, как правило, несколько понижает температуру начала процесса вспенивания. Следует обратить внимание на идентичность кинетических кривых вспенивания и термомеханических кривых, что вполне очевидно, поскольку кинетика изменения линейных размеров гранул при вспенивании определяется развитием высокоэластических и вязкотекущих деформаций в оболочке сферической частицы за счет напряжений газового пузырька, заключенного в грануле.

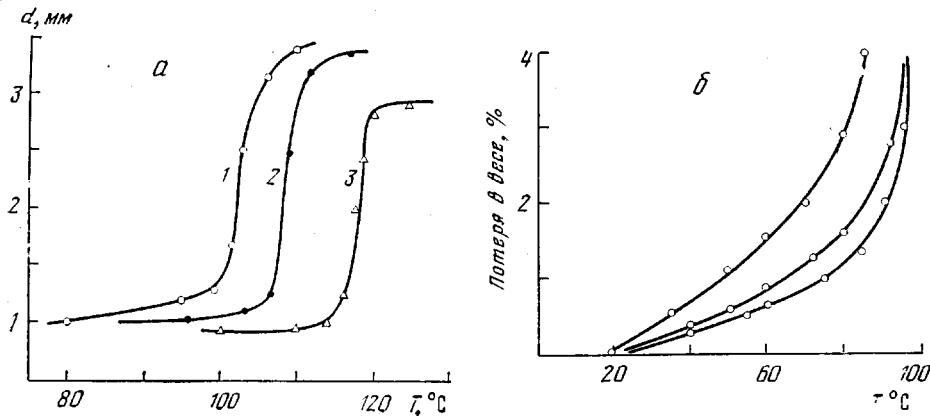


Рис. 1. Изменение линейных размеров (а) и веса гранул ПС (б) молекулярной массы 21 000 в зависимости от температуры. Растворители: 1 – гептан, 2 – толуол, 3 – октан

Изменение внешнего давления (P) независимо от природы вспенивателя приводит, как правило, к изменению конечных размеров вспененных гранул (полых сфер), т. е. коэффициента вспенивания $K=d_k/d_n$. Здесь d_n и d_k – начальный и конечный диаметры гранулы. При этом между P и d_k имеет место обратно пропорциональная зависимость (рис. 3).

На коэффициент вспенивания значительное влияние оказывает количество вспенивающего агента, скорость подъема температуры и исходный размер гранул. Величина K пропорциональна количеству вспенивающего агента в гранулах и скорости подъема температуры; для каждой скорости нагревания имеется критическое значение радиуса гранул, при котором $K=0$.

Морфологические и визуальные исследования вспененных гранул ПС показали, что в исследованном диапазоне скоростей подъема температуры и диаметров исходных гранул всегда можно установить верхний диаметр частиц d_{kp} , начиная с которого гранула при вспенивании будет образовывать полиячеистую структуру. Так, для системы ПС – гептан d_{kp} составляет 100 мкм, ПС – толуол ≈ 150 мкм.

Известно, что образование полой сферы является результатом испарения вспенивающего агента внутрь образующегося в процессе подъема температуры в грануле газового пузырька. Рост такой полости и конечные размеры микросферы определяются сопротивлением полимерной оболочки (оно складывается из двух составляющих: обычного сопротивления матрицы упругой и эластической деформации и капиллярного сжатия, стремящегося уменьшить размер полости пузырька за счет сил поверхностного натяжения), сопротивлением окружающей среды (внешним давлением P) и процессами десорбции вспенивающих агентов на различных этапах подъема температуры.

Очевидно, что давление пара в полости микросферы должно превышать некоторое критическое значение, которое обеспечило бы пластическое деформирование оболочки гранулы. Этим, по-видимому, можно объяснить смещение температуры начала вспенивания в область вязкого течения

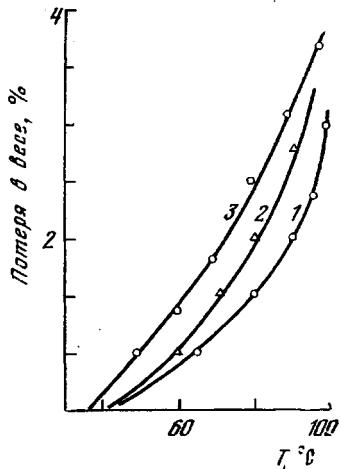


Рис. 2

Рис. 2. Потеря веса гранулами разного размера: 1 – 0,2–0,4; 2 – 0,4–0,5; 3 – 0,5–0,8 мм

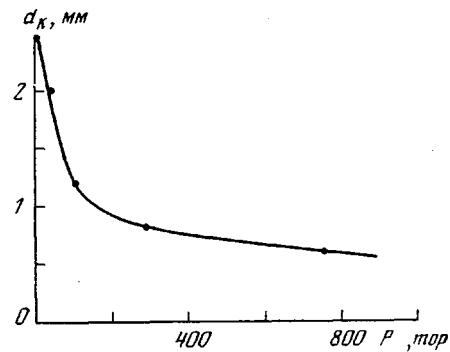


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость диаметра вспененных гранул от давления в вакуумной кювете

полимера; с этим также связано и смещение T_v в область низких температур в случае применения толуола в качестве вспенивающего агента; сопротивление полимерной оболочки, по-видимому, оказывает влияние главным образом на кинетические характеристики процесса вспенивания, тогда как силы поверхностного натяжения и внешнее давление определяют конечный размер сферы. Заметим, что диффузионные процессы сказываются на конечном размере сфер через содержание вспенивающего агента в грануле. В полых микросферах радиусом R и поверхностной энергией γ равновесный размер можно определить из равенства работы деформации сферы $p\Delta V$ и работы образования поверхности

$$p \left[\frac{4}{3} \pi (R + \Delta R)^3 - \frac{4}{3} \pi R^3 \right] = [4\pi (R + \Delta R)^2 - 4\pi R^2] \gamma \quad (1)$$

Откуда, пренебрегая членами, содержащими ΔR^2 и ΔR^3 , получаем

$$p = \frac{2\gamma}{R} \quad (2)$$

Подставляя уравнение состояния идеальных газов в (2), можно получить выражение, связывающее размер сферы с количеством вспенивающего агента m

$$m = \frac{8M\gamma R^2}{kT}, \quad (3)$$

где M – молекулярный вес вспенивающего агента, k – постоянная Больцмана, T – температура вспенивания. Это уравнение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными результатами.

Если на микросферу действует внешнее давление P , то, очевидно, условия равновесия нарушаются. В этом случае давление внутри полой сфе-

Коэффициенты диффузии и энергия активации диффузии растворителей в ПС

T, °C	D·10 ⁶ , см ² /сек	E, ккал/моль	T, °C	D·10 ⁶ , см ² /сек	E, ккал/моль
ПС – гептан ($d_{\text{н}}=0,45 \text{ мкм}$, 1,3 град/мин)			ПС – гептан ($d_{\text{н}}=0,3 \text{ мкм}$, 3 град/мин)		
40	0,66	13,0	40	1,52	8,9
60	3,42		60	4,50	
80	11,00		80	10,00	
90	19,80	56,0	90	17,80	36,0
ПС – гептан ($d_{\text{н}}=0,45 \text{ мкм}$, 3 град/мин)			ПС – толуол ($d_{\text{н}}=0,45 \text{ мкм}$, 3 град/мин)		
40	2,9	8,9	40	1,66	8,50
60	8,20		60	7,60	
80	27,0		80	29,50	
90	54,20	40,9	90	47,00	36,6
ПС – гептан ($d_{\text{н}}=0,45 \text{ мкм}$, 10 град/мин)			ПС – октан ($d_{\text{н}}=0,45 \text{ мкм}$, 3 град/мин)		
40	6,25	4,5	40	0,76	10,1
60	19,45		60	1,94	
80	16,70		80	3,79	
90	42,00	65,0	90	56,90	56,0
	126,00				

ры будет связано с внешним давлением зависимостью

$$P = p_{\text{n}} - \frac{2\gamma}{R}, \quad (4)$$

где p_{n} – давление газового пузырька в растущей сфере.

Обработка экспериментальных данных с помощью уравнения (1) позволила рассчитать поверхностную энергию γ (40,3 дин/см²) и давление гептана во внутренней полости микросферы p_{n} (66,4 дин/см²).

Роль процессов переноса вспенивающего агента при вспенивании ПС наглядно демонстрируют рис. 1, б и 2, на которых представлены кинетические кривые неизотермической десорбции растворителей гранулами. Можно видеть, что десорбция вспенивателей из гранул в отличие от кинетики вспенивания начинается уже в первый момент подъема температуры и достигает максимальной величины при различных температурах в зависимости от содержания растворителя, размеров гранул и скорости нагревания. При малом содержании вспенивающего агента (менее 1%) и размере гранул менее 100 мкм при скорости нагревания менее 10 град/мин. процесс десорбции заканчивается раньше, чем гранулы окажутся в области температур вспенивания. При достаточно большом содержании вспенивающего агента (5%) вспенивание начинается практически всегда, однако степень вспенивания оказывается тем больше, чем выше скорость нагревания. Заметим, что для всех образцов характер кинетических кривых практически одинаков: все они характеризуются S-образным ускорением процесса в области стеклования ПС и дополнительным всплеском потери веса при вспенивании образцов, что, вероятно, связано с разрывом оболочек некоторых микросфер.

Для количественной характеристики процесса десорбции вспенивающих агентов можно воспользоваться уравнениями [5]

$$\text{при } \gamma < 0,5 \quad D = \frac{d_{\text{н}}^2}{4\pi^2} \frac{d \ln \gamma}{dt} \quad (5)$$

$$\text{и при } \gamma > 0,5 \quad D = \frac{\pi d_{\text{н}}^2}{16} \frac{d(1-\gamma)^2}{dt}, \quad (6)$$

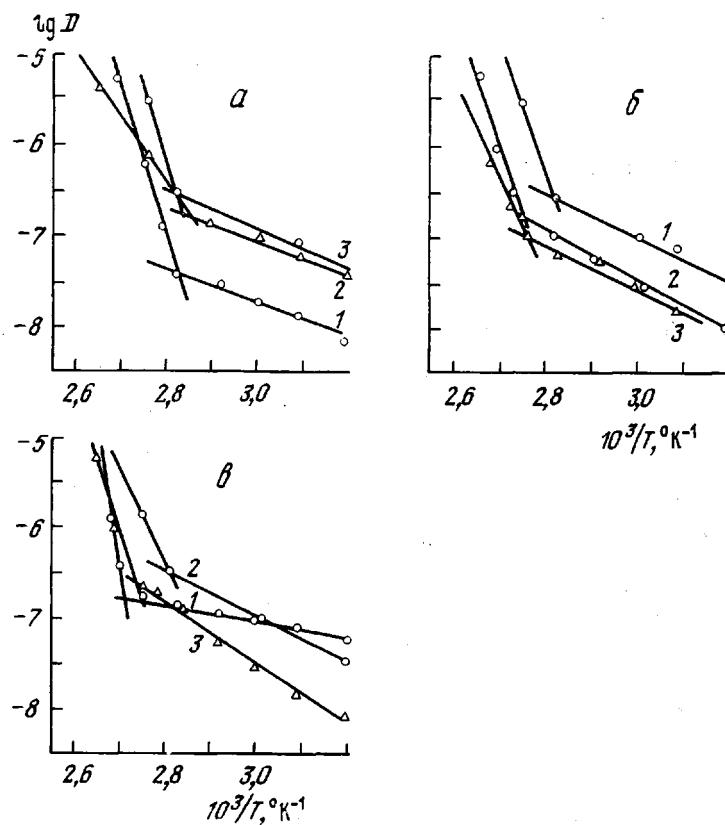


Рис. 4. Значения коэффициентов диффузии для различных растворителей (а), различных по размерам гранул (б) и для разных скоростей нагревания (в):
а: 1 — октан, 2 — толуол, 3 — гептан; б: система ПС — гептан: 1 — 0,8 — 0,5, 2 — 0,5 — 0,4,
3 — 0,4 — 0,2 мм; в: 1 — 10, 2 — 3, 3 — 1,5 град/мин

где γ — относительное изменение веса гранул, D — коэффициент диффузии вспенивающего агента в матрице ПС. Обработка кинетических кривых десорбции, представленных в координатах $\ln \gamma - t$ и $(1-\gamma)^2 - t$, позволила рассчитать температурные зависимости и определить энергию активации процесса (таблица, рис. 4).

Можно видеть, что зависимость $\ln D - 1/T$ имеет точку излома при $T = -T_c$ полимера, а E_a при $T < T_c$ оказалась ниже, чем E_a при $T > T_c$. Результаты, полученные при такой обработке, находятся в удовлетворительном согласии с прямым определением D в условиях изотермической десорбции.

Таким образом, используя уравнения (6) и (3), можно получить общшенное выражение, описывающее кинетические закономерности вспенивания гранул ПС жидкими вспенивающими агентами.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Кузнецов, В. А. Орлов, Л. И. Покровский, Пласт. массы, 1972, № 10, 42.
2. В. Г. Жигалов, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1974, № 10, 22.
3. В. Г. Жигалов, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1974, № 10, 24.
4. Г. А. Балыбердин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1974, № 10, 26.
5. Б. И. Голиков, А. Е. Чалых, Тезисы докладов III Всесоюзной конф. «Диффузионные явления в полимерах», т. I, Рига, 1977, стр. 30.

REGULARITIES OF THE FORMATION
OF POLYSTYRENE HOLLOW MICROSPHERES

*Korshak V. V., Chalykh A. E., Kozyreva N. M., Kirilin A. I.,
Serezhechkina Yu. N.*

S u m m a r y

The effect of different factors on the formation of hollow microspheres in the process of foaming of the suspended polystyrene granules has been studied at temperatures close to the temperature of foaming agent boiling. The identity of the nonisothermal kinetics of foaming and thermomechanical curves is shown and the critical dimensions of the initial particles when the polycellular structure is formed, are determined. It is shown that these dimensions depend on the diffusion coefficient of the foaming agent, the increase of diffusion rate resulting, as a rule, in the increase of the critical dimension of granules and in the increase of probability of the formation of monospheres. The mathematical treatment of the data obtained has been carried out and the system of equations has been derived that describe the kinetic regularities of the foaming of polystyrene granules by liquid foaming agents.
