

УДК 541.64:532.5

**О ВЛИЯНИИ ИНТЕНСИВНОГО ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО
ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ***Елисеева В. И., Жуков Н. П.*

Произведен теоретический анализ силового воздействия на эмульсионную реакционную систему на основе этилакрилата (первая стадия), находящуюся в узком зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами, при заданной скорости вращения ротора. Показано, что при определенной интенсивности гидравлического воздействия возможно диспергирование мономерных капель до размера соизмеримого с полимерно-мономерными частицами. Экспериментально установлено, что при этих условиях происходит увеличение скорости полимеризации в первой стадии и изменение характера распределения по размеру частиц готового латекса. Высказано предположение, что этот эффект связан с увеличением числа центров полимеризации за счет ее частичного протекания в высокодисперсных каплях мономерной эмульсии. Найдены оптимальные условия полимеризации этилакрилата с образованием концентрированных (50 масс.%) и коллоидно-устойчивых латексов.

Результаты некоторых работ [1 – 3] свидетельствуют о том, что применение интенсивного перемешивания в процессе эмульсионной полимеризации стирола и некоторых других мономеров является эффективным, оказывая влияние как на скорость процесса, так и на свойства конечных продуктов.

В этих работах, однако, изучали влияние интегрального перемешивания, т. е. перемешивали систему на всех стадиях процесса, и степень воздействия силового поля на отдельные элементы системы (капли мономера, полимерно-мономерные частицы) не оценивали.

Учитывая, что интенсивное гидродинамическое воздействие (ГВ) в период формирования частиц должно оказывать воздействие на состояние дисперсности полимеризационной системы, а последнее в свою очередь должно влиять как на ее агрегативную устойчивость, так и на кинетику процесса, нами сделана попытка количественно оценить это влияние при ГВ заданной интенсивности. Такая оценка не может быть осуществлена при проведении процесса в реакторах обычного типа, ввиду чего для этой цели был использован аппарат роторного типа, схема которого представлена на рис. 1.

Был произведен теоретический анализ силового воздействия на капли эмульсии мономера и полимерно-мономерные частицы на первой стадии полимеризации этилакрилата, за которую условно принимался период, продолжающийся до исчезновения мономерной фазы. Как было показано ранее [4], интенсивное ГВ в процессе эмульсионной полимеризации алкилакрилатов может оказать положительный эффект лишь при применении его в этой стадии, т. е. когда мономерная фаза еще присутствует и полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) представляют собой вязкотекущую систему, вязкость которой зависит от равновесного соотношения М/П, характерного для каждого мономера; для этилакрилата оно равно

К статье Елисеевой В. И., Жукова Н. П., к стр. 1540

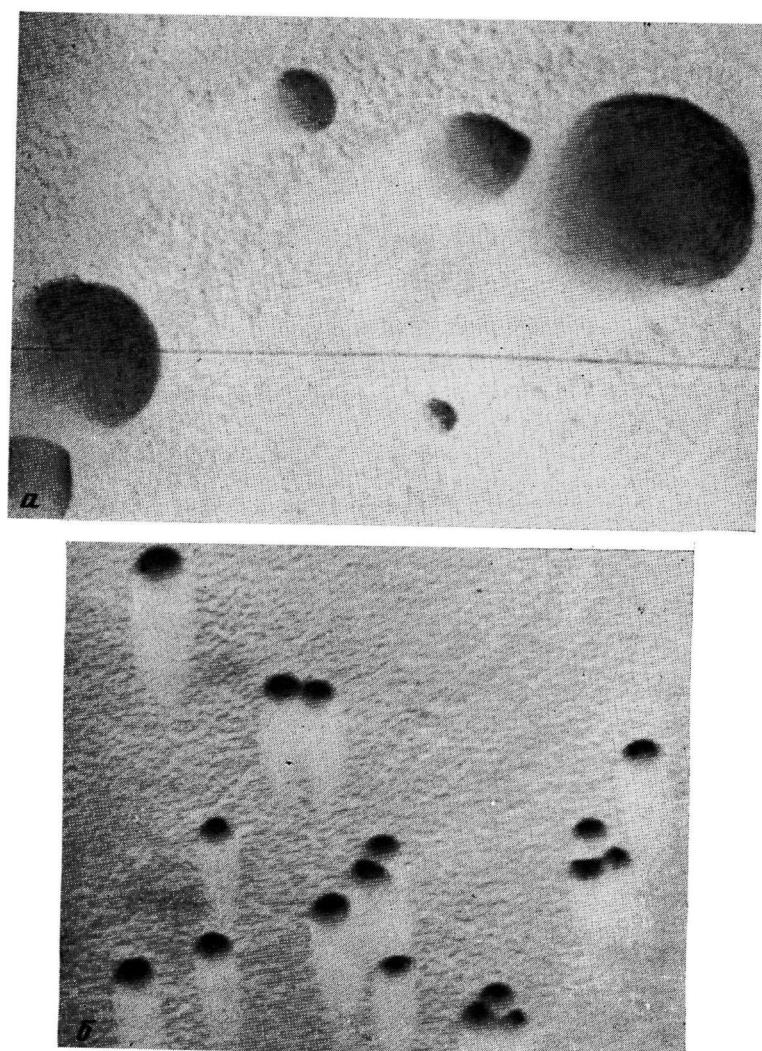


Рис. 3. Электронные микрофотографии полиметилметакрилатного латекса, полученного в процессе полимеризации при 353 К без применения интенсивного ГВ (а) и с интенсивным ГВ (б): а - $\times 15\,300$, б - $\times 2100$

4:1 [5, 6]. Оценка ГВ на такую систему относилась к аппарату (рис. 1), конструкция и работа которого позволяла задавать интенсивность ГВ на систему, находящуюся в узком зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами, изменением скорости вращения ротора.

Оценку проводили для модельной реакционной системы на основе этилакрилата (ЭА), состоящей из эмульсии капель мономера и сферических ПМЧ, с радиусом $r=2 \cdot 10^{-7}$ м при соотношении фаз 1:1. Предполагалось, что эта система подвергается ГВ в аппарате определенного размера, при данной скорости вращения ротора $\omega=117$ с⁻¹, соответствующей некоторой средней скорости сдвига $\dot{\gamma}=1,6 \cdot 10^3$ с⁻¹. Необходимые для расчета параметры системы определяли экспериментально: плотность полимерной фазы (ЭА-*n*-ЭА) $\rho=0,986 \cdot 10^3$ кг/м³, динамическую вязкость при ламинарном течении $\eta_{\text{л}}$ характеризовали из кривых течения системы на основе ЭА

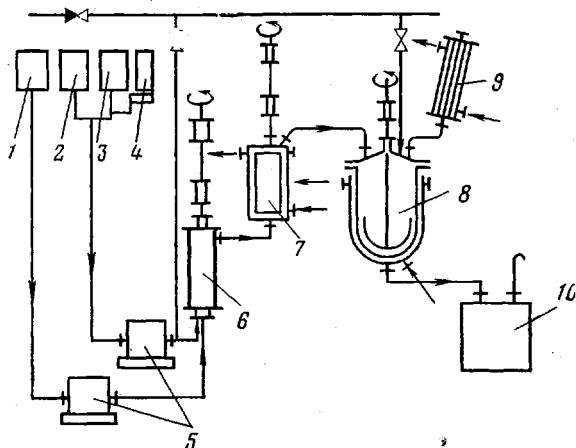


Рис. 1. Схема аппарата роторного типа: 1–4 – емкости для исходных компонентов, 5 – дозаторы, 6 – роторный аппарат для смешения компонентов, 7 – роторный аппарат-предполимеризатор, 8 – полимеризатор, 9 – обратный холодильник, 10 – приемник для готового латекса

при 20,4%-ной конверсии: $\eta_{\text{л}}=4,47 \cdot 10^{-3}$ Па·с, межфазное натяжение σ принимали [7] равным $3 \cdot 10^{-3}$ Нм⁻¹, вязкость ПМЧ $\eta_{\text{ц}}$ определяли из кривых течения растворов полимера в мономере различных концентраций.

Ставилась задача численной оценки сил, действующих на капли мономера и ПМЧ со стороны потока в пограничном слое, толщину которого оценивали из выражения $\delta_0=l^2/1/Re$ (l – характерная длина, Re – число Рейнольдса); при заданной интенсивности ГВ $\delta_0=3 \cdot 10^{-5}$ м; скорость сдвига в пределах этого слоя $\dot{\gamma} \sim \frac{v_p}{\delta_0} \sim 10^5$ с⁻¹

(v_p – линейная скорость движения ротора).

При прохождении частиц в зазоре между стенкой корпуса и вращающимся ротором на них в пограничном слое действуют следующие силы¹:

1. Сила (вязкостная) F_1 со стороны потока, способствующая диспергированию системы $F_1 \approx S_{\text{хар}} \eta_{\text{л}} (\text{grad } v)_{\text{хар}} \sim 4\pi r \eta_{\text{л}} \dot{\gamma} \sim 10^{-10}$ Н, где $\eta_{\text{л}}$ – вязкость ламинарного потока, S – площадь поверхности частиц эмульсии, $(\text{grad } v)$ – градиент скорости в пограничном слое.

2. Сила поверхностного натяжения, препятствующая диспергированию

$$F_2 \approx r \sigma \sim 10^{-10} \text{ Н}$$

¹ Расчет, произведенный на основе сделанных допущений и экспериментальных данных показал, что число Рейнольдса меньше его критического значения

$$Re = \frac{|v_p| \cdot \Delta \rho_{\text{л}}}{\eta_{\text{л}}} < Re_{\text{кр}}, \text{ где } \Delta \text{ – расстояния между неподвижной и движущейся поверхностями.}$$

Следовательно, характер движения в зазоре между цилиндрами при выбранной скорости вращения ротора ламинарный, что оправдывает применение формул, справедливых для ламинарного режима течения [8].

3. Сила вязкости, возникающая в частицах и препятствующая их разрыву $F_3 \approx S_{\text{зар}} \eta_q (\text{grad } v_q)_{\text{зар}} \sim \frac{r^2 \cdot \eta_q}{\tau}$, где $(\text{grad } v_q)_{\text{зар}}$ – характеристический градиент скорости

сдвига в частице; τ – характерное время разрыва частицы.

Из приведенных уравнений видно, что F_1 и F_2 конкурентноспособны. Это позволяет предположить, что диспергирование капель мономера и ПМЧ может происходить в пограничном слое. (Вне этого слоя F_1 на два порядка меньше F_2 .) При достаточной скорости вращения вся система может проходить через этот слой, поскольку, как показывает расчет, время пребывания в нем частицы τ мало: порядка 10^{-3} с.

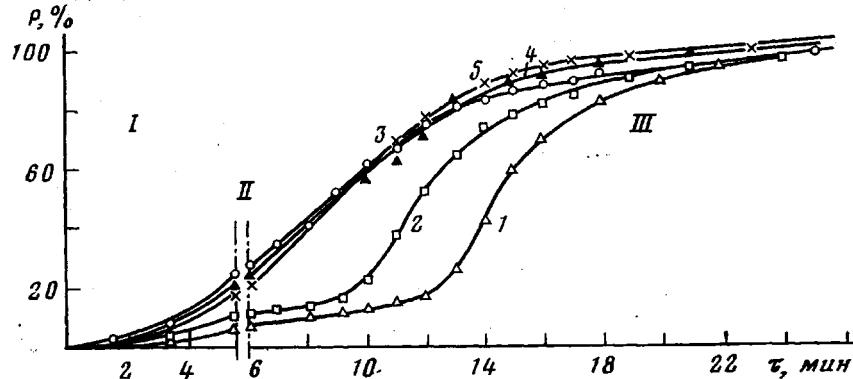


Рис. 2. Кривые конверсия – время при полимеризации ЭА с различной скоростью ГВ (I – предполимеризация, II – передавливание, III – полимеризация): $\dot{\gamma} \cdot 10^{-3} = 0,05$ (1); 0,85 (2); 1,34 (3); 1,86 (4) и $2,31 \text{ с}^{-1}$ (5)

Диспергирование частиц возможно, если $F_3 < F_1$. Это соотношение выполняется, если вязкость частиц $\eta_q < 10-20 \text{ Па}\cdot\text{с}$, т. е. дроблению при указанных выше условиях могут подвергаться капли эмульсии мономера ($\eta_k = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$) и ПМЧ с концентрацией полимера $< 5\%$ (последнее следует из кривых течения растворов полимера).

Экспериментальное изучение влияния интенсивности ГВ на первую (условно) стадию эмульсионной полимеризации ЭА осуществляли в описанном аппарате. При этом использовали следующий рецепт (в масс. частях): ЭА – 100, мульгатор Е-30 – 1,5, персульфат аммония – 0,01; вода – 100. Полимеризацию проводили в атмосфере азота, мономер и воду от кислорода предварительно не очищали. Температура в предполимеризаторе $350 \pm 0,3 \text{ К}$, скорость сдвига в зазоре предполимеризатора изменялась в пределах от $55 \cdot 10^3$ до $2,31 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Продолжительность ГВ во всех опытах постоянна: 325 ± 5 с. Температура в дозревателе, в котором размешивание производили лопастной мешалкой со скоростью 60 об/мин, 333 К . Описанный режим выбран как оптимальный на основе серии предварительно проведенных опытов. Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно из данных по конверсии в роторном аппарате, интенсивному ГВ подвергалась полимеризационная система на той стадии, когда мономерная фаза еще присутствует (за исключением опыта № 3). При этом интенсивность ГВ оказывает большое влияние на конверсию. Это влияние не монотонно: степень конверсии в роторном аппарате проходит через экстремальное значение при увеличении скорости размешивания. Отсюда можно заключить, что ответственным за увеличение скорости полимеризации на этой стадии является не увеличение скорости массообмена, а состояние дисперсности реакционной системы и связанное с ней увеличение или уменьшение числа центров полимеризации. Такое заключение подтверждается приведенным выше анализом силового воздействия роторного аппарата на частицы эмульсии, показавшим, что при высокой скорости сдвига возможно дробление капель эмульсии до высокой степени дисперсности.

Экспериментальным подтверждением этого явились модельные опыты полимеризации метилметакрилата без применения и с применением ГВ ($\dot{\gamma} \approx 1,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$) в условиях, когда зарождение частиц в водной фазе было исключено и единственным возможным местом их образования были кап-

Таблица 1

Влияние интенсивности ГВ на полимеризацию этилакрилата

Опыт, №	$\gamma \cdot 10^{-3}$, с ⁻¹	Конверсия в роторном аппарате, %	Скорость в дозревателе на постоянном участке, %/мин	$M \cdot 10^6$	Коагулум, % к ЭА	
					в роторном аппарате	в дозревателе
1	0,055	9	15,0	—	0,10	7,88
2	0,850	12	13,0	—	0,10	5,40
3	1,340	24	8,5	2,2	0,22	4,70
4	1,680	19	8,5	2,0	0,08	3,80
5	2,310	16	8,5	1,45	0,01	4,40

Таблица 2

Влияние продолжительности τ ГВ на кинетику ингибированной МГХ полимеризации ЭА и агрегативную устойчивость системы $(\gamma = 2 \cdot 10^3$, с⁻¹)

Опыт, №	τ , с	Конверсия в роторном аппарате, %	Скорость в дозревателе на постоянном участке, %/мин	$M \cdot 10^6$ средневязкостный	Коагулум, % к мономеру	
					в роторном аппарате	в дозревателе
1	360	10	4,20	2,05	0,22	2,73
2	420	14	3,15	1,60	0,43	1,99
3	540	22	1,60	—	0,60	0,61

ли мономерной эмульсии. Это достигалось использованием маслорастворимого инициатора (перекиси лаурила) и нитрата церия — соединения, подавляющего полимеризацию в водной фазе, в количествах 1,0 и 0,015% к мономеру соответственно. Эмульгатор — С-10 — 1% к мономеру, температура полимеризации 353К. В латексе, полученном с применением ГВ, средний диаметр частиц был равен $2,8 \pm 0,15 \cdot 10^{-7}$ м, тогда как в дисперсии, синтезированной с обычным перемешиванием, он превышал $12 \cdot 10^{-7}$ м (рис. 3). Полученные данные подтверждают вывод о возможности диспергирования капель мономера в зоне интенсивного ГВ при эмульсионной полимеризации низших алкилакрилатов до размеров, соизмеримых с частицами обычных латексов.

Учитывая данные сделанного расчета [9] о конкурентном захвате радикалов каплями мономерной эмульсии достаточно малого размера, соизмеримыми с частицами, образующимися в водной фазе, можно предположить, что при ГВ определенной интенсивности образуются микрокапли мономерной эмульсии, являющиеся дополнительными центрами полимеризации. Это и приводит к увеличению скорости процесса в зазоре роторного аппарата. Стабилизация таких капель может достигаться за счет избытка эмульгатора, не расходуемого на стабилизацию ПМЧ, ввиду ограничения адсорбции полярной межфазной поверхностью при полимеризации ЭА [7] (поверхностное натяжение готовых латексов было близко к значению ККМ эмульгатора). Дальнейшее повышение интенсивности ГВ может привести к увеличению числа эффективных столкновений частиц, вызывающих их коалесценцию.

Изучение распределения частиц по размеру готовых латексов, полученных при различной интенсивности ГВ (рис. 4), подтверждает такое предположение: при меньшей интенсивности в латексе наблюдается бимодальность (рис. 4, а), свидетельствующая о различном механизме образования частиц в водной фазе и в каплях микроэмульсии. Увеличение интенсивности ГВ приводит к более эффективному дроблению капель, в результате чего образовавшиеся из них частицы становятся соизмеримыми с частицами, образовавшимися в водной фазе. При дальнейшем увеличении интенсивности ГВ (рис. 4, в, г) появляются фракции более

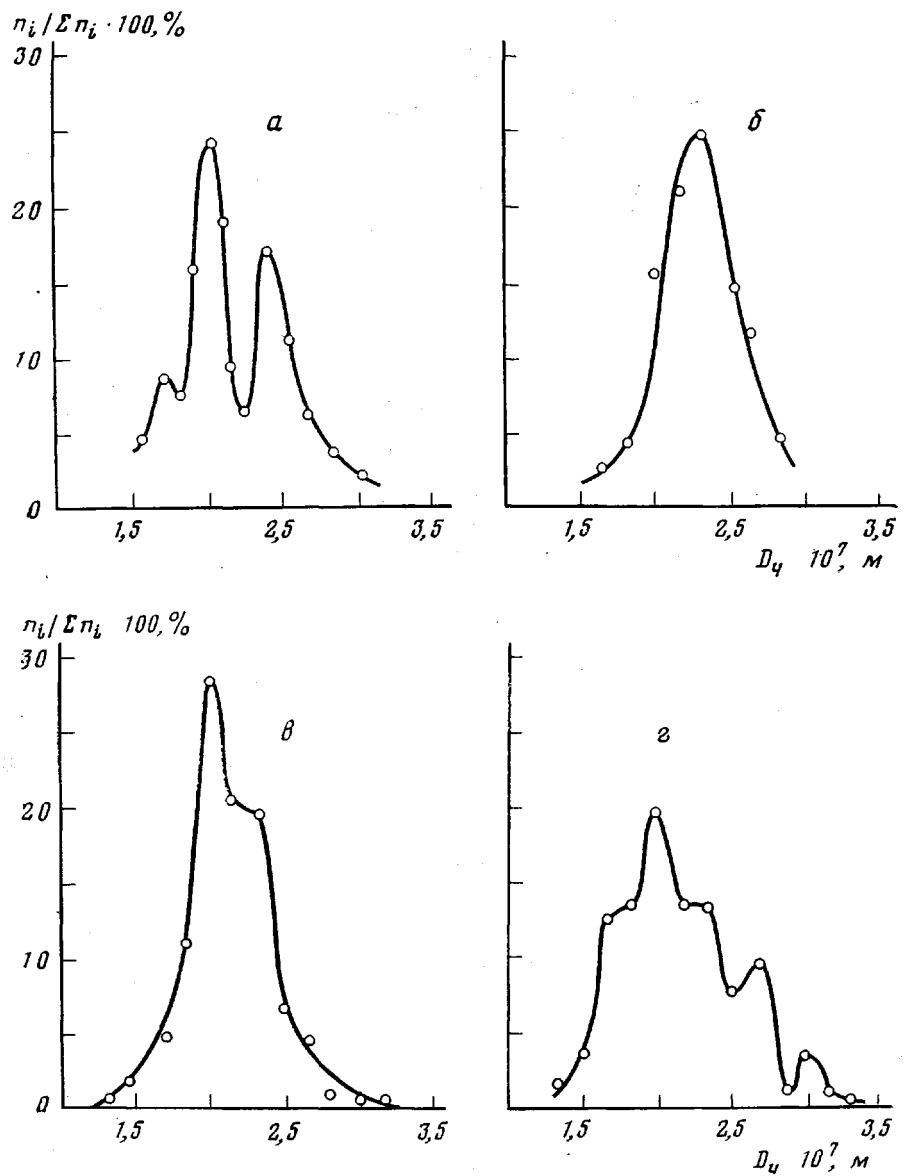


Рис. 4. Кривые распределения конечных латексов по размеру частиц: $\gamma \cdot 10^{-3} = 0,05$ (а); 1,34 (б); 1,68 (в) и 2,03 с⁻¹ (г)

крупных частиц, образующихся в результате флокуляции при увеличении эффективных столкновений.

Таким образом, данные рис. 4 как будто подтверждают справедливость высказанного механизма действия интенсивного ГВ на скорость полимеризации. Интенсивность ГВ на первой стадии существенно отражается на последующем ходе полимеризации в дозревателе (рис. 2). Высокая скорость перемешивания на первой стадии не вызывает увеличения образования коагулума, а наоборот, приводит к его понижению. Увеличение коагулума в дозревателе происходит при повышении в нем скорости процесса в том случае, когда ГВ прекращается задолго до исчезновения мономерной фазы, как в опытах 1 и 2 табл. 1.

Использование интенсивного ГВ в первой стадии эмульсионной полимеризации ЭА позволило получить коллоидно-устойчивые системы при введении в них небольшой (0,001% к мономеру) добавки метилгидрохий-

иона. По-видимому, введение этого ингибитора повышает вероятность образования в системе поверхностно-активных олигомеров, являющихся дополнительным фактором стабилизации. Кроме того, при понижении скорости полимеризации, происходящей в присутствии метилгидрохинона, улучшаются условия адсорбции эмульгатора, образующейся полимерно-мономерной поверхностью.

В табл. 2 приведены данные о влиянии продолжительности ГВ в первой стадии ингибирированной метилгидрохиноном полимеризации ЭА на кинетические и коллоидные характеристики системы. Рецепт тот же, что в опытах табл. 1, за исключением введения в систему метилгидрохинона (МГХ), 0,001 масс.% к мономеру.

Из приведенных данных видно, что при увеличении продолжительности интенсивного ГВ последующая скорость полимеризации понижается и весь процесс проходит более плавно, что важно при полимеризации таких активных мономеров, как ЭА. Плавное течение процесса приводит к образованию более агрегативно устойчивых систем, что видно по снижению количества выделившегося коагулюма.

Полученные данные позволили, с одной стороны, подтвердить имеющееся представление [9] о возможном зарождении частиц в каплях микрэмulsionii при достаточно малом размере последних, а с другой — прийти к заключению, что интенсивное ГВ на той стадии, когда происходит формирование частиц и присутствует мономерная фаза, оказывает положительное влияние на процесс синтеза латексов, ввиду чего его целесообразно включать в схему как полунепрерывной, так и непрерывной технологии эмульсионной полимеризации полярных мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schunmankham S. R., Hallenbeck V. L., Guile R. L. Emulsion Polymerization of Styrene. II Effect of Agitation.— *J. Polymer Sci.*, 1951, v. 6, № 6, p. 691.
2. Schunmankham S. R., Hallenbeck V. L., Guile R. L. Effect of Agitation on Emulsion Polymerization of Styrene.— *J. Polymer Sci.*, 1951, v. 7, № 6, p. 657.
3. Nomura M., Harada M., Eguchi W., Nagata Sh. Effect of Stirring on the Emulsion Polymerization of Styrene.— *J. Appl. Polymer Sci.*, 1972, v. 16, № 4, p. 835.
4. Жуков Н. П., Павлов Н. В., Елисеева В. И. Влияние гидродинамических режимов смещения на коллоидные свойства эмульсионных полимеризационных систем.— Коллоидный ж., 1977, т. 39, № 5, с. 841.
5. Жуков Н. П., Павлов Н. В., Елисеева В. И. Влияние гидродинамического воздействия на кинетику эмульсионной полимеризации этилакрилата и коллоидную устойчивость латексов.— Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 4, с. 654.
6. Елисеева В. И., Мамадалиев А., Зуйков А. В. Кинетика эмульсионной полимеризации этилакрилата.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1141.
7. Елисеева В. И., Зуйков А. В. Эмульсионная полимеризация полярных мономеров.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2617.
8. Левич Б. Г. Физико-химическая термодинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952, 538 с.
9. Ugelstad J., El-Asser M. S., Vanderhoff J. Emulsion Polymerization: initiation in monomers droplets.— *Polymer Letters*, 1973, v. 11, p. 503.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
28.IV.1980

ON THE INFLUENCE OF INTENSIVE HYDRODYNAMIC ACTION ON THE EMULSION POLYMERIZATION PROCESS

Yeltseeva V. I., Zhukov N. P.

Summary

The theoretical analysis of force action on the emulsion reaction system on the basis of ethylacrylate (the first stage of the process) disposed in the narrow clearance between two coaxial cylinders at fixed rate of rotor rotation has been performed. The possibility to disperse the monomer drops down to size commensurable with polymer-monomer particles at definite intensity of hydraulic action is shown. An increase of rate of the polymerization in the first stage and a change of the type of size distribution of latex particles are experimentally established. The relation of this effect with increasing of the number of polymerization centres as a result of its partial proceeding in high-disperse drops of monomer emulsion is proposed. The optimal conditions of ethylacrylate polymerization with the formation of concentrated (50 mass.%) and colloidal-stable latexes are found.