

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIV

1982

№ 1

УДК 541.64:542.952

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ЭМУЛЬСИЙ

Казанская В.Ф., Виноградский В.О., Николаев А.Ф.

Устойчивость полимеризующейся эмульсии в процессе сусpenзионной полимеризации непосредственно связана с характером формирования бисера полимера, оценивается, как правило, по его гранулометрическим характеристикам и в условиях турбулентного перемешивания должна в значительной степени определяться эффективностью защитного действия стабилизатора. В большинстве работ существует лишь самое общее суждение о том, что с увеличением концентрации стабилизатора уменьшается средний диаметр бисера [1, 2] и его полидисперсность [2, 3].

Стабилизаторами служили гидроокись магния и водорастворимый сополимер метилметакрилата и метакрилата натрия (ММК) с концентрационными интервалами соответственно 0,15–0,8 и 0,05–2,0 вес.% к стиролу. Для стабилизатора $Mg(OH)_2$ использовали реактор объемом 50 л и соотношение масляной и водной фаз 5:3, для стабилизатора ММК – реактор объемом 1,2 л и соотношение фаз 1:3. Условия приготовления стабилизаторов и проведения сусpenзионной полимеризации стирола описаны нами ранее [4, 5]. Применяли стирол с содержанием основного вещества 99,7%. Гранулометрический состав бисера определяли ситовым анализом, по данным которого рассчитывали среднеповерхностный диаметр по формуле $\bar{d}_s = \sum p_i / \sum p_i/d_i$, где p_i – вес фракции, d_i – средний диаметр отверстий двух соседних сит. Показатель полидисперсности бисера F определяли из интегральных кривых распределения бисера по размеру [4] и строили дифференциальные кривые распределения. Микрофотографирование бисера проводили с помощью микроскопа МБИ-1.

Изучение характера изменения среднеповерхностного диаметра бисера ПС в зависимости от концентрации как неорганического стабилизатора $Mg(OH)_2$ [4], так и высокомолекулярного ММК [5] показало, что, несмотря на различие в механизме защитного действия обоих типов стабилизаторов, эта зависимость однотипна. Как видно из рис. 1, зависимость $\bar{d}_s = f_1(c)$ при концентрации c_1 , еще позволяющей проводить процесс без агломерации, до относительно больших концентраций в общем виде описывается в логарифмических координатах в виде двух уравнений

$$\lg \bar{d}_s = \lg a_1 - b_1 \lg c \quad (1)$$

$$\lg \bar{d}_s = \lg a_2 - b_2 \lg c, \quad (2)$$

где c – концентрация стабилизатора, a_1 , a_2 , b_1 , b_2 – величины, постоянные в данных условиях для соответствующего диапазона концентраций стабилизатора.

На основе экспериментальных данных, полученных при изучении зависимостей $\bar{d}_s = f_1(c)$ и $F = f_2(c)$ в широком диапазоне концентраций стабилизаторов, нами выделены четыре области, различающиеся эффективив-

ностью стабилизации полимеризующейся эмульсии. В свете представлений о механизме защитного действия полимерных водорастворимых стабилизаторов на основе структурно-механического барьера коалесценции, разработанных Ребиндером [6] для простых эмульсий и развитых далее Шваревым [7], невозможность проведения сусpenзионной полимеризации в начальном интервале концентраций стабилизатора ($0-c_1$), в области «агломерации» (рис. 1, I), может быть объяснена отсутствием сплошного адсорбционного слоя макромолекул стабилизатора на поверхности полимеризующихся капель. В интервале концентраций (c_1-c_2) в области «слабой» стабилизации (рис. 1, II) с ростом концентрации начинает заметно усиливаться роль процессов структурообразования в адсорбционном слое, принимающем гелеобразную консистенцию, в результате чего становится возможной защита полимеризующихся капель от агломерации. В области,

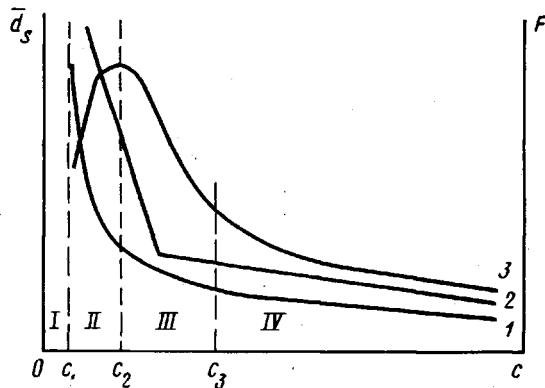


Рис. 1. Типичные кривые зависимости среднеповерхностного диаметра \bar{d}_s бисера ПС в простых (1) и логарифмических (2) координатах и показателя его полидисперсности F (3) от концентрации стабилизатора c

названной нами «переходной» (рис. 1, III), дальнейшее увеличение концентрации стабилизатора уже в меньшей степени сказывается на среднеповерхностном диаметре бисера, что может свидетельствовать о приближении состояния насыщения структурированного адсорбционного слоя. В этой же области в логарифмических координатах на линейной зависимости наблюдается излом. В области «сильной» стабилизации (рис. 1, IV) среднеповерхностный диаметр не изменяется, несмотря на увеличение содержания стабилизатора в водной фазе.

При использовании неорганического стабилизатора мы исходим из современных представлений о стабилизации эмульсий за счет образования на межфазной поверхности пространственного многослойного каркаса коагуляционных структур твердых частиц стабилизатора [8, 9]. В этом случае наличие области «сильной» стабилизации (рис. 1, IV), вероятно, свидетельствует о существовании предельных в данных условиях прочностных и геометрических характеристик защитного слоя, дальнейшее увеличение которых уже не способствует повышению эффективности защитного действия. В «переходной» области (рис. 1, III) весь имеющийся в водной фазе стабилизатор участвует в формировании защитного слоя, и его характеристики с уменьшением концентрации стабилизатора остаются, по-видимому, постоянными за счет перераспределения стабилизатора на межфазной поверхности, общая площадь которой уменьшается.

С переходом в область «слабой» стабилизации (рис. 1, II) в связи с возросшей нехваткой стабилизатора нарушается механизм поддержания постоянства характеристик защитного слоя, что приводит в конечном итоге к агломерации системы. Показатель полидисперсности бисера независимо от типа стабилизатора изменяется экстремально (рис. 1, кривая 3).

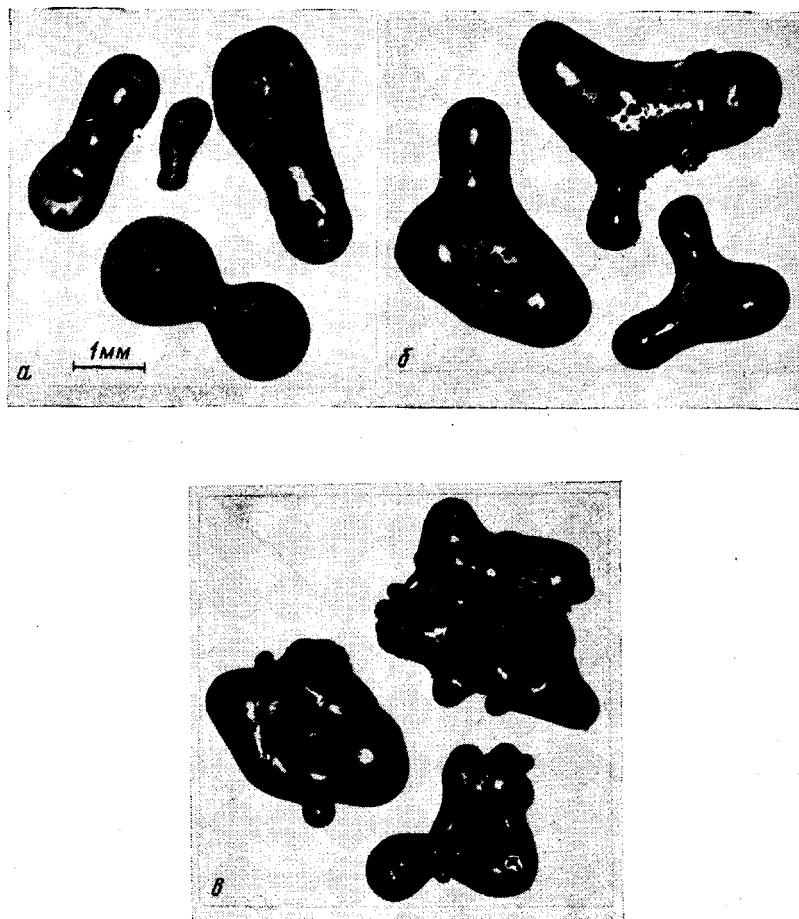


Рис. 2. Микрофотографии бисера ПС неправильной формы, имеющие различное число контактов (а-в) (см. текст) ($\times 15$)

В области «сильной» стабилизации полидисперсность бисера мало отличается от полидисперсности исходной эмульсии мономера, и ее показатель с уменьшением концентрации стабилизатора лишь незначительно повышается (рис. 1, IV). С дальнейшим уменьшением концентрации стабилизатора в «переходной» области возрастает роль процессов коалесценции полимеризующихся капель при высоких конверсиях мономера, начинающих заметно преобладать над процессами диспергирования. Эта тенденция наиболее выражена у капель более крупных фракций. В результате показатель полидисперсности заметно увеличивается (рис. 1, III).

В проходящих в «переходной» области процессах коалесценции в единичном акте укрупнения могут участвовать как две капли, так и несколько, причем доля таких групповых контактов нарастает при подходе к области «слабой» стабилизации. С дальнейшим уменьшением концентрации стабилизатора уже и мелкие капли начинают терять свою относительную самостоятельность и также начинают участвовать в актах коалесценции, что и обуславливает снижение показателя полидисперсности в этой области (рис. 1, II). Подтверждением сказанного являются микрофотографии бисера ПС фракций более 0,8 мм, сделанные в момент его затвердевания в условиях «слабой» стабилизации (рис. 2, а-в). Были отобраны агломераты частиц, еще не успевших сформироваться в бисер правильной формы. Видно, что имеют место двусторонние контакты частиц средних и крупных фракций (рис. 2, а), трехсторонние (рис. 2, в),

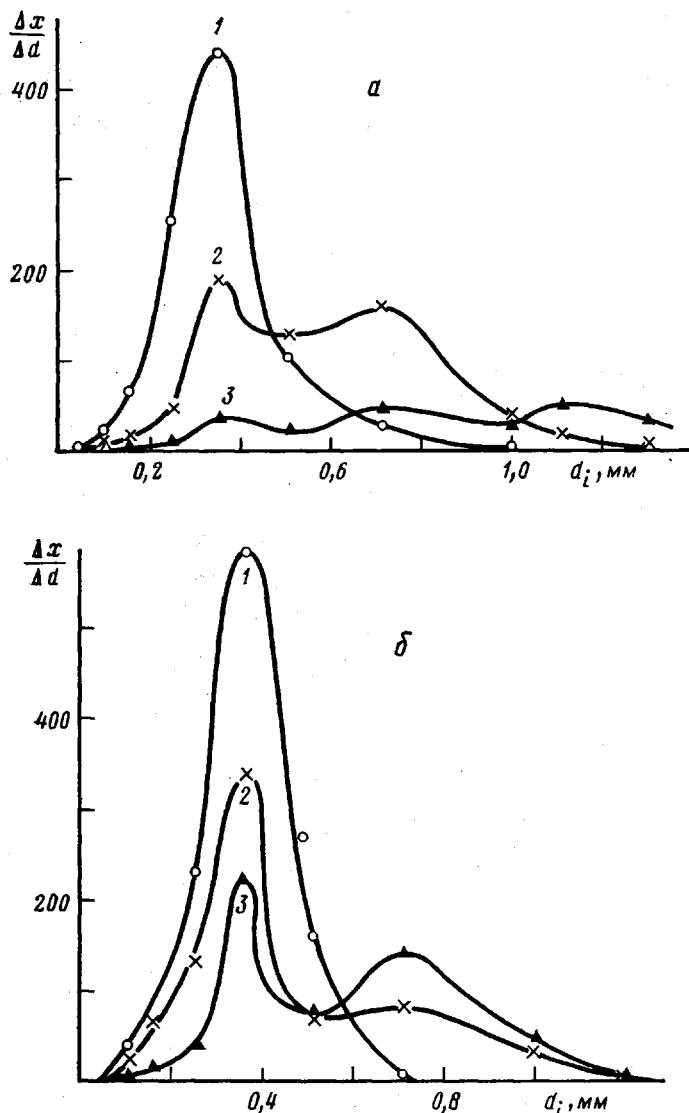


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения бисера ПС по размеру при использовании высокомолекулярного стабилизатора ММК (а) с концентрациями 2,0 (1); 0,5 (2) и 0,05 вес.% к мономеру (3) и неорганического стабилизатора $Mg(OH)_2$ (б) с концентрациями 0,6 (1), 0,3 (2), 0,2 вес.% к мономеру (3)

и многосторонние (рис. 2, б). При этом видно, что участие в этих контактах принимают и частицы мелких фракций.

Изучение дифференциальных кривых распределения бисера по размеру как в случае высокомолекулярного стабилизатора ММК (рис. 3, а), так и неорганического $Mg(OH)_2$ (рис. 3, б) показало, что концентрациям стабилизатора, принадлежащим области «сильной» стабилизации, соответствует унимодальный вид кривой (кривые 1). При концентрациях стабилизатора, соответствующих «переходной» области, начинает заметно проявляться асимметрия кривых с появлением ступени в области относительно больших размеров бисера (кривые 2). И, наконец, при концентрациях стабилизатора, соответствующих области «слабой» стабилизации, кривая распределения принимает бимодальный (рис. 3, б, кривая 3) и даже trimodalный характер (рис. 3, а, кривая 3). Асимметрия кривой распреде-

ления за счет появления ступеней и пиков в области больших диаметров бисера при уменьшении концентрации стабилизатора подтверждает высказанные нами соображения о характере процессов коалесценции полимеризующихся капель.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wenning H.* Kunst. Plast., 1958, B. 5, № 3, S. 328.
2. *Wolf F., Eckert S.* Plaste und Kautschuk, 1971, B. 18, № 9, S. 650.
3. *Winslow F. H., Matreyek W.* Ind. Engng Chem., 1951, v. 43, № 5, p. 1108.
4. *Николаев А. Ф., Казанская В. Ф., Виноградский В. О.* Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 11, с. 2548.
5. *Николаев А. Ф., Казанская В. Ф., Виноградский В. О.* Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, № 2, с. 343.
6. *Ребиндер П. А.* Коллоидн. ж., 1946, т. 8, № 3, с. 157.
7. *Шварев Е. П.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970, 30 с.
8. *Таубман А. Б., Корецкий А. Ф.* В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 255.
9. *Корецкий А. Ф.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: Ин-т неорганич. химии СО АН СССР, 1978, 44 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
12.VII.1980

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОН-ГРУПП С π -ЭЛЕКТРОНАМИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В α, ω -ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Атовян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П.

В α, ω -гидроксиолигобутадиенах (ГОБД) существует возможность образования автоассоциатов ОН-групп и взаимодействия ОН-групп с π -электронами двойной связи.

Взаимодействие ОН-групп с π -электронами двойной связи показано на примере низкомолекулярных олефинов и фенола в растворе CCl_4 . ИК-спектры этих смесей наряду с основной узкой полосой поглощения несвязанной ОН-группы с $\nu_{\text{макс}}=3610 \text{ см}^{-1}$ имели новую широкую полосу при более низкой частоте, указывающую на образование комплекса [ОН — π -электроны]. В зависимости от строения олефина $\Delta\nu=-30-130 \text{ см}^{-1}$ [1, 2].

В данной работе проведено исследование ИК-спектров ГОБД и модельных смесей деканола и фенола с олигобутадиеном (ОБД), не содержащим ОН-групп, в чистом виде и в двух растворителях, CCl_4 и сквалане (гидрированном гексамере изопрена), с целью обнаружения в ГОБД взаимодействия ОН — π -электроны, выяснения возможности внутримолекулярного взаимодействия концевых ОН-групп олигомера с двойными связями, а также с целью определения относительной электронодонорной способности двойных связей.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области 3200—3800 см^{-1} по стандартной методике с соответствующей очисткой растворителей [3] при 298К. Олигобутадиены были получены методом анионной полимеризации с использованием литийорганического инициатора [4].