

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физические свойства эластомеров / Под ред. Марея А. И. М.: Химия, 1975, с. 48.
2. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
3. Сухов Ф. С., Соловьёвова Н. А. Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т. 9, № 11, с. 167.
4. Maekawa E., Mahcke R. C., Ferry J. D. J. Chem. Phys., 1965, v. 69, № 2, p. 281.
5. Plazek D. J. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 6, p. 745.
6. Bartenev G. M., Zelenov J. V. Plaste und Kautschuk, 1977, v. 23, № 6, p. 166.
7. Bartenev G. M., Ljolin M. N. Plaste und Kautschuk, 1976, v. 24, № 6, p. 741.
8. Волгин В. А., Лазарев Ю. А., Тугорский И. А. В кн.: Тез. докл. Всес. научно-техн. конф. Ярославль, 1982, с. 205.
9. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Николаева О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 352.
10. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Николаева О. А., Шершнев В. А. В кн.: Тез. докл. VIII Всес. конф. по коллоидной химии и физико-хим. механике. Ташкент, 1983, с. 80.
11. Соколова Л. В., Данченко А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2305.
12. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 314.
13. Bahule R., Hajek K., Nedbal J. Polymer Bull., 1981, v. 4, № 2, p. 399.
14. Дехант И., Данци Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 252.
15. Никитин В. Н., Волчек Б. З. Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т. 4, № 6, с. 546.
16. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика макромолекул. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 138.
17. Тугорский И. А., Соколова Л. В., Догадкин Б. А. Коллоидн. ж., 1970, т. 32, № 4, с. 590.
18. Тугорский И. А., Соколова Л. В., Изюмников А. Л., Харламов В. М., Догадкин Б. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1587.
19. Соколова Л. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИХХТ, 1970, с. 175.
20. Феттес Е. Химические реакции полимеров. М.: Мир, 1967, т. 1, с. 177.
21. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973, с. 150.
22. Boyer R. F. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 10, p. 1245.
23. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.
24. Enns J. B., Boyer R. F. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 2, p. 475.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
14.II.1984

## EFFECT OF STRUCTURE OF SYNTHETIC *cis*-1,4-POLYISOPRENE AND NATURAL RUBBER ON DIFFUSION OF SOLID LOW-MOLECULAR COMPOUNDS

Sokolova L. V., Shershnev V. A.

### Summary

Study of the structure of synthetic *cis*-1,4-polyisoprene and NR performed with the aid of molecular probes (sulfur and diphenylguanidine) by diffusion-sorption method at 30–110° shows the range of high-temperature structural transitions. The existence of these transitions is confirmed by IR-spectroscopy method. The essential difference in the structure of matrices of synthetic and natural rubber is noted.

УДК 541.64:536.6

### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА КАПЕЛЬ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Голланд А. Э., Матюхина О. С., Силинг М. И., Гельперин Н. И.,  
Карпенко Л. А., Файдель Г. И.

Предложена методика определения величины межфазной поверхности в процессе гетерофазной поликонденсации, основанная на методе улавливания капель дисперсной фазы. На примере гетерофазного синтеза поликарбоната показано, что данная методика позволяет определять величину межфазной поверхности в ходе синтеза с точностью  $\pm 13\%$  при продолжительности одного измерения 10–15 мин.

Синтез многих полимеров проводят в жидких гетерофазных системах. Структура образующейся эмульсии и величина межфазной поверхности (ВМП) могут существенно влиять на скорость процесса и состав образующихся продуктов. Подобные зависимости характерны для реакций в диффузионной области, протекающих как на

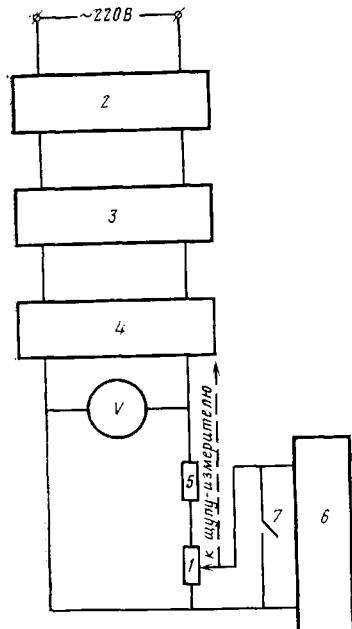


Рис. 1

Рис. 1. Электрическая схема установки (пояснения в тексте)

Рис. 2. Зависимость  $\Phi$  от  $n$

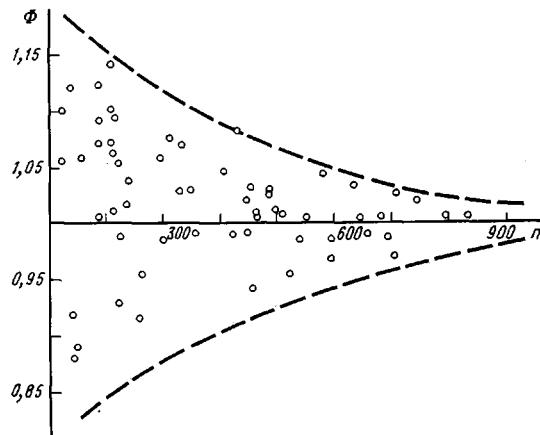


Рис. 2

границе раздела фаз, так и в реакционном объеме. В процессе поликонденсации ВМП может значительно изменяться в результате накопления высокомолекулярных продуктов (многие из которых обладают свойствами ПАВ), нарастания вязкости системы и соответствующего изменения интенсивности перемешивания, а также возможного изменения типа эмульсии. Отсутствие контроля за величиной ВМП затрудняет анализ экспериментальных данных. В связи с этим возникает необходимость измерения ВМП по ходу поликонденсации. Заметим, что информация о ВМП эмульсий, образующихся в реальном процессе, необходима для оптимального выбора технологического оборудования. В данной работе представлена методика определения ВМП по ходу поликонденсации на примере гетерофазного синтеза поликарбонатов.

Синтез поликарбонатов по наиболее распространенному способу [1] проводят в двухфазной системе водно-щелочной раствор дифенилолпропана – метиленхлорид. В последнем по мере протекания реакции накапливается полимер. Предварительные исследования показали, что в процессе поликонденсации возможно образование как прямых (метиленхлорид – вода), так и обратных эмульсий, причем в ходе синтеза возможен переход одного типа эмульсии в другой. В связи с этим необходимо было использовать такой метод определения ВМП, который бы позволял проводить измерения для эмульсий обоих типов без сложной и длительной переналадки измерительной аппаратуры.

Для определения ВМП используют оптические, седиментационные и фотографические методы [2, 3]. Оптические методы требуют применения специальных зондов, помещаемых внутрь реактора. Зонды могут существенно менять гидродинамическую обстановку в реакторе, особенно в лабораторной аппаратуре малого объема. Кроме того, оптические методы требуют сложной калибровки и специального приспособления к измерениям при изменении типа эмульсии. Седиментационные методы были опробованы для рассматриваемой системы и дали удовлетворительные результаты. Однако их применение затрудняется необходимостью, во-первых, использования двух типов седиментометров для разных типов эмульсий, а, во-вторых, предварительного определения типа эмульсий перед каждым измерением. Фотографические методы, будучи достаточно точными, весьма трудоемки и дороги, так как требуют обработки большого количества фотокадров. Наилучшие результаты были получены при использовании метода улавливания модифицированного применительно к изучаемым системам. Как известно, сущность этого метода состоит в консервировании пробы эмульсии и дальнейшем изучении ее под микроскопом. В качестве консервирующего раствора для прямой эмульсии использовали 5%-ный раствор ПВС, а для обратных эмульсий – 10%-ный раствор олигокарбоната с  $M=2000-4000$  в метиленхлориде. Пробы эмульсий в этих растворах стабильны в течение нескольких часов.

С целью облегчения наблюдения была разработана простая оптическая система, позволяющая получать изображения эмульсии на экране размером  $35 \times 25$  см. Наблюдаемое под микроскопом изображение капель проектировали с помощью наклонного зеркала на затемненный экран. Источником света служил проектор «Свет» с точечным источником света мощностью 90 Вт, что позволяло получать на экране отчетливые изображения капель эмульсии в диапазоне увеличений 30–600 раз. Точное увеличение определяли по микрометрической сетке.

Для измерения диаметра капель использовали щуп-измеритель в виде ножниц, связанный с реохордом 1 (рис. 1). Последний был включен в схему, состоящую из стабилизатора напряжения 2, лабораторного автотрансформатора 3, выпрямителя 4, постоянного сопротивления 5 и регистрирующего прибора КСП-4 6. Постоянное сопротивление 5 составляло 2500 Ом, а сопротивление 1 не превышало 30 Ом, так что сигнал, поступающий на регистрирующий прибор, линейно зависел от положения движка реохорда 1. Таким образом, достигалась прямая пропорциональность между величиной измеренного диаметра и показанием прибора, включенного в схему при размыкании контакта 7. Измеренные значения диаметров фиксировали на диаграммной бумаге в виде последовательности пиков напряжения.

Известно, что ВМП обратно пропорциональна среднему поверхностно-объемному диаметру  $d_{32}$  и равна  $6V/d_{32}$ , причем  $d_{32} = \sum_i d_i^3 n_i / \sum_i d_i^2 n_i$ , где  $V$  – объем дисперсной фазы;  $n_i$  – число капель в  $i$ -й группе диаметров;  $d_i$  – среднее арифметическое значение диаметра в  $i$ -й группе.

Необходимый объем выборки по литературным данным изменяется в широких пределах – 150 до 7000 испытаний [3–7] в зависимости от свойств исследуемой системы и требуемой точности.

Для определения необходимого объема выборки применительно к исследованной системе в каждом опыте определяли  $d_{32}$ , последовательно увеличивая объем выборки  $n$ , и строили зависимость  $\Phi = d_{32}(n)/d_{32}(n_{\max})$  от  $n$ , где  $n_{\max}$  – полный объем выборки в данном опыте (рис. 2).

Анализ данных, полученных для рассматриваемой системы, показал, что при достижении числа испытаний 800–1000 величина  $d_{32}$  изменяется мало. В экспериментах использовали стеклянный реактор объемом 0,1 л с двумя отражательными перегородками и четырехлопастной турбинной мешалкой. Диапазон скоростей вращения мешалки составлял 600–1800 об/мин, объемного содержания органической фазы 5–50%. Задаваясь точностью  $\pm 13\%$ , можно ограничиться измерением 200–300 капель. Время анализа составляло 10–15 мин.

Описанный метод был опробован для определения ВМП в процессе поликонденсации олигокарбонатов с дифенилолпропаном и дал удовлетворительные результаты. Ниже представлено изменение  $d_{32}$  по ходу поликонденсации бисхлорформиата с дифенилолпропаном, причем по истечении 30 миль изменялся тип эмульсии метиленхлорид – вода на обратный.

Время, мин	5	15	30	60
$d_{32}$ , мкм	133	105	40	35

Таким образом, предложенная методика определения ВМП сравнительно проста в применении, пригодна как для прямой, так и для обратной эмульсии, в системах исследованного типа позволяет в ходе поликонденсации быстро определять средний поверхностно-объемный диаметр капель дисперсной фазы с точностью  $\pm 13\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967, с. 40.
- Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Л.: Химия, 1975, с. 151.
- Броунштейн Б. И., Железняк А. С. Физико-химические основы жидкостной экстракции. М.–Л.: Химия, 1966, с. 277.
- Каденская Н. И., Железняк А. С., Броунштейн Б. И. В кн.: Процессы химической технологии. М.–Л.: Наука, 1965, с. 217.
- Павлушкин И. С., Авербух Ю. И., Костин Н. М. Журн. прикл. химии, 1969, т. 42, № 5, с. 1085.
- Ластовцев А. М. В кн.: Процессы, аппараты и машины химических производств. М.: Машиностроение, 1964, с. 78.
- Ластовцев А. М. В кн.: Тр. МИХМ. М., 1958, вып. 10, с. 3.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
23.III.1984

#### TECHNIQUE OF DETERMINATION OF THE SIZE OF DROPS OF THE DISPERSED PHASE DURING HETEROphASE POLYCONDENSATION

Golland A. E., Matyukhina O. S., Siling M. I.,  
Gal'perin N. I., Karpenko L. A., Faidel' G. I.

#### Summary

The technique of determination of the value of interface during heterophase polycondensation is proposed based on the method of catching of drops of dispersed phase. For heterophase synthesis of polycarbonate the possibility of determination of the value of interface with  $\pm 13\%$  accuracy at duration of one measuring being equal to 10-15 min is shown.