

УДК 541.64.547.538.141

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ В СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

© 2006 г. В. В. Киреев, Ю. В. Шаршакова, А. Н. Клочков, В. П. Савельянов

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
301670 Новомосковск Тульской обл., ул. Дружбы, 8

Поступила в редакцию 03.11.2005 г.

Принята в печать 13.12.2005 г.

Прослежено изменение числового распределения частиц по размерам во времени в супензионной полимеризации стирола при стабилизации ПВС. Обнаружено, что в начальный период реакции и до превращения мономера ~60% существенную роль играет диспергирование полимерно-мономерных частиц. Вследствие этого текущее и конечное распределение содержит три пика, что и объясняет наблюдавшуюся ранее полимодальность распределения частиц по размерам. Характерная S-образная зависимость максимального диаметра частиц от времени свидетельствует о неравновесном динамическом характере процесса формирования распределения частиц по размерам.

Существует очень ограниченное количество работ, посвященных исследованию временного течения процесса формирования распределения частиц по размерам (РЧР) в процессах супензионной полимеризации [1, 2]. Между тем именно такие данные могли бы пролить свет на наблюдаемые закономерности этого процесса и, в частности, на причины формирования полимодального РЧР.

В связи с этим мы изучили изменение распределения по размерам капель мономера и образующихся из них полимерно-мономерных частиц в ходе супензионной полимеризации стирола. Полученные данные представлены на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 видно, что первоначальное распределение по размерам капель мономера довольно близко к унимодальному. Однако уже через 20 мин после начала реакции наблюдается его расщепление с выделением пика мелких частиц. При дальнейшем протекании полимеризации пик увеличивается в течение 150 мин с момента начала реакции, что соответствует примерно уже "липкой" стадии процесса. Как видно из рис. 2, числовая доля мелких частиц (субдецимиллиметрового диапазона) в супензии нарастает вплоть до этого времени. Отсюда следует, что дробление ПМЧ играет существенную роль в образовании РЧР в данном процессе, и, кроме того, составляющие пик частицы не принимают участия в форми-

ровании конечного РЧР. По-видимому, последнее образуется только из второго (основного) пика в процессе слипания (коалесценции) составляющих его капель. Конечное РЧР полимерного бисера содержит как пик больших частиц, так и остаточный пик исходного распределения по размерам капель мономера и пик мелких частиц (рис. 1).

Приведенные данные интересно сравнить со скоростью слипания ПМЧ, которую можно оценить по зависимости максимального диаметра образующихся ПМЧ от времени (рис. 3). Из-за полимодальности РЧР она более надежна, чем обычно используемая времененная зависимость среднего объемно-поверхностного (слэтеровского) диаметра d_{32} . Из рис. 3 видно, что максимальная скорость слипания ПМЧ наблюдается через 100 мин после начала процесса (~50–60% превращения). Последовательный характер образования ПМЧ хорошо прослеживается на рис. 2. Содержание в реакционной смеси частиц промежуточного диаметра проходит через характерные максимумы в определенные моменты времени, что наиболее четко выражено в критическое время "липкой" стадии процесса – 80–100 мин после начала реакции.

Таким образом, протекание супензионной полимеризации стирола во времени является сложным. Подтверждением этого может служить таблица, в которой приведены коэффициенты корреляции последовательных во времени РЧР (распределение по размерам капель мономера).

E-mail: ecochem@novomoskovsk.ru (Савельянов Вильям Петрович).

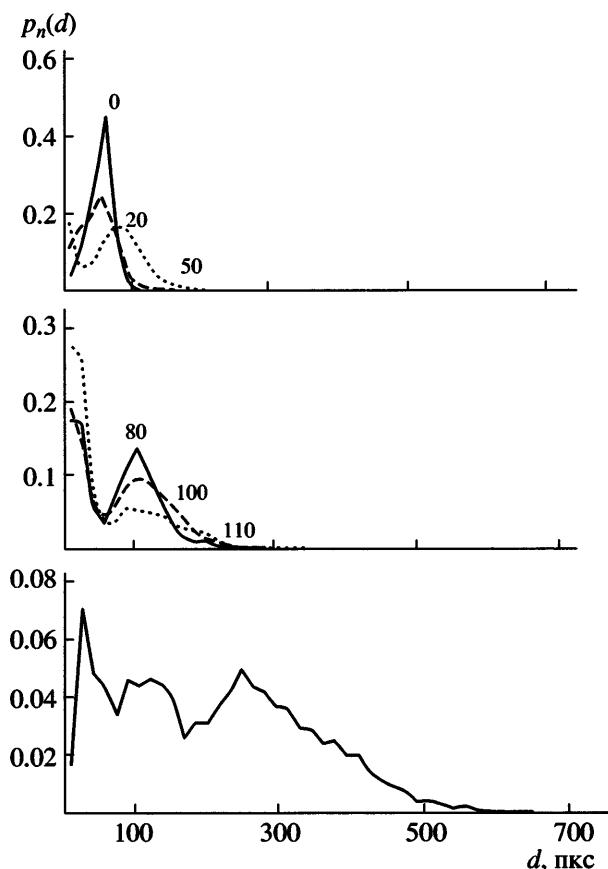


Рис. 1. Эволюция числового РЧР во времени (указано на кривых в мин) в синтезе полистирола. Диаметр частиц приведен в пикселях (пкс), шаг гистограммирования 16 пкс (1 пкс ~ 0.003 мм). Конечное РЧР (360 мин) не содержит фракций менее 0.04 мм. Ученное число частиц для моментов времени: 0 мин – 1760 частиц; 20 – 2262; 50 – 2902; 80 – 3115; 100 – 3129; 110 – 2973; 120 – 2338; 130 – 2538; 140 – 4000; 150 – 5580; 360 мин – 5008 частиц.

Видно, что пониженная корреляция наблюдается в периоды 20–50 и 80–100 мин.

По-видимому, первый период обусловлен необратимым процессом дробления капель, второй – интенсивным их слиянием (коалесценцией). Действительно, из приведенной на рис. 3 зависимости максимального диаметра частиц от времени следует, что наиболее быстро он начинает расти именно в этом промежутке времени. Вполне закономерно изменяются и коэффициенты парной корреляции между разделенными во времени распределениями (таблица, третья колонка), которые устанавливаются только после окончания процессов, носящих определяющий

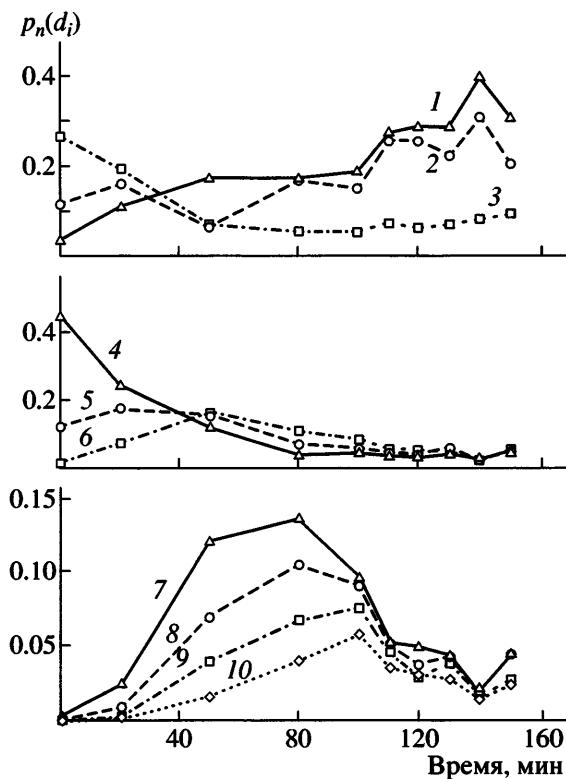


Рис. 2. Изменение числовой доли фракций ПМЧ различного диаметра от времени в синтезе ПС. Диаметр частиц 0.05 (1), 0.10 (2), 0.15 (3), 0.20 (4), 0.25 (5), 0.30 (6), 0.35 (7), 0.40 (8), 0.45 (9) и 0.50 мм (10).

характер – нарастания доли мелких частиц и слипания остальных (около 130 мин).

Наиболее интересным из полученных данных представляется вывод о значительной роли диспергирования исходных капель мономера. Этот вывод согласуется и с литературными данными. Например, японские исследователи утверждают [3], что количество мелких частиц в ходе суспензионной полимеризации не изменяется вплоть до конца процесса. Внимательное изучение графиков, приведенных в работе [1], несмотря на их грубость, также подтверждает данный вывод.

Физическую природу диспергирования изучали Laso, Steiner, Hartland [4], которые показали, что, вопреки общепринятому мнению [5], при диспергировании нерастворимой органической жидкости в воде равновесие диспергирование – коалесценция во времени устанавливается медленно, и в его процессе наблюдается расщепление первоначально унимодального распределения по размерам капель мономера с выделением пика мелких капель. Действительно, мы наблю-

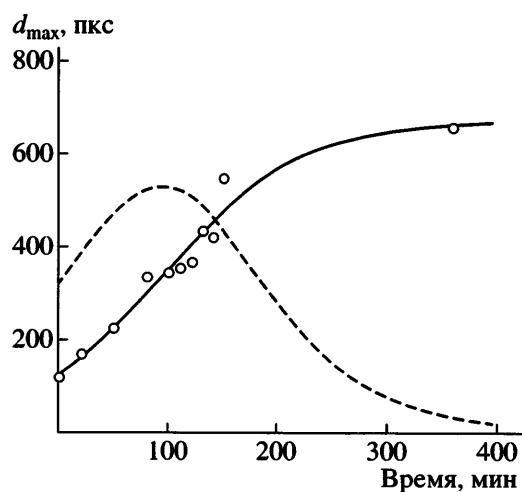


Рис. 3. Зависимость максимального диаметра полимерно-мономерных частиц от времени. Штриховая кривая – зависимость производной от этой функции по времени.

дали в параллельных опытах в начальном распределении по размерам капель мономера слабое плечо со стороны частиц малого размера. Можно предположить, что основная причина этого – своеобразный “отсев” капель малого размера, которые не могут принимать участия в процессах коалесценции, о чем свидетельствуют и некоторые недостаточно еще изученные особенности поведения суспензии нерастворимой жидкости в воде при перемешивании [6]. По-видимому, с таким явлением мы сталкиваемся и в процессе супензионной полимеризации стирола.

Вторым, не менее интересным наблюдением, по нашему мнению, является характерная S-образная форма зависимости максимального (или

среднего – см. работу [1]) диаметра частиц от времени (рис. 3). Она прямо указывает на существование “автокатализической” стадии процесса (“липкой” стадии по Кафарову [7]), которая принципиально может служить источником динамической неустойчивости [8] этого процесса. Сама же неустойчивость существует реально, что подтверждается наблюдаемыми случаями спонтанной коагуляции суспензии в одну большую каплю полимера. Собственно, установленный нами ранее [9] перколяционный характер образования РЧР уже предполагает, что система является динамической.

Оба вывода имеют и практическое значение. Заметная роль дробления капель мономера, сопровождающегося их своеобразным “отсеиванием” (не только в начальный период реакции, но и вплоть до “липкой” ее стадии) – прямой причиной появления отдельного пика мелких частиц. По приведенным выше данным этот процесс продолжает идти даже при превращении 50–60% и, следовательно, не может быть устранен с помощью предварительной форполимеризации. Наш опыт проведения супензионной полимеризации стирола в лабораторных установках в достаточно сильно различающихся условиях (в том числе и с форполимеризацией) показал, что всегда образуется фракция с размером частиц менее 0.04 мм. Изменение технологических условий проведения процесса ее не устраниет.

Таким образом, наблюданная нами ранее [10] полимодальность РЧР обусловлена особенностями поведения полимерно-мономерных частиц при их дроблении и коалесценции во времени. Кроме

Коэффициенты парной корреляции последовательных во времени РЧР ($C_{n, n+1}$)

Время, мин	Коэффициенты парной корреляции последовательных во времени РЧР				
	$C_{n, n+1}$	$C_{n, n+2}$	$C_{n, n+3}$	$C_{n, n+4}$	$C_{n, n+5}$
20	0.898	–	–	–	–
50	0.734	0.487	–	–	–
80	0.828	0.566	0.265	–	–
100	0.974	0.799	0.566	0.285	–
110	0.916	0.873	0.799	0.568	0.280
120	0.996	0.895	0.873	0.630	0.570
130	0.993	0.992	0.895	0.849	0.666
140	0.980	0.984	0.992	0.907	0.762
150	0.979	0.992	0.994	0.974	0.894

того, в самом процессе суспензионной полимеризации имеется стадия, носящая “автокатализический” характер. Это свидетельствует о динамическом характере процесса, что необходимо учитывать при его описании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили по методике [10, 11] в стандартном металлическом реакторе объемом 350 мл с двухлопастной мешалкой. Пробы реакционной смеси отбирали специальным пробоотборником и немедленно выливали в заранее охлажденный в холодильнике раствор агар-агара в воде, помещенный в круглую стеклянную ячейку, приклеенную к стандартной фотопластинке, освобожденной от эмульсионного слоя. С пластиинки с помощью фотоувеличителя делали фотоотпечатки с 13–15-кратным увеличением, которые затем сканировали. Из-за искажения размеров частиц при трассировании опубликованная методика [12] оказалась неприемлемой, и подсчет числа частиц данного размера производили визуально с помощью приложения Корел при разрешении 600 пиксел. Для построения графиков РЧР использовали приложение Маткад, позволяющее строить гистограммы с различным шагом. Как оказалось, для надежной оценки РЧР (распределения по размерам капель мономера) необходимо, чтобы общее число частиц в образце превышало 1500.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konno Mikio, Arai Kunio, Saito Shozaburo // J. Chem. Eng. Jpn. 1982. V. 15. P. 131.
2. Nosohai Kazuhiko, Tanaka Masato // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. P. 431.
3. Hafate Jasuo, Hamada Hiroshi, Ikari Atsushi, Nakashio Temijuki // J. Chem. Eng. Jpn. 1987. V. 20. № 1. P. 95.
4. Laso M., Steiner L., Hartland S. // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. № 10. P. 2429, 2437.
5. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. М.: Химия, 1984. С. 204.
6. Савельянов В.П., Савельянова О.В. // Матем. методы в технике и технологии ММТТ-17: Сб. тр. XVII Междунар. науч. конф. / Под ред. Балакирева В.С. Кострома: Изд-во Костромского гос. техн. ун-та, 2004. Т. 9. Секция 11. С. 96.
7. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Драницников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. М.: Наука, 1991.
8. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б. Современные проблемы нелинейной динамики. М.: Эдиториал УРРС, 2000.
9. Киреев В.В., Шаршакова Ю.В., Клочков А.Н., Савельянов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1449.
10. Киреев В.В., Шаршакова Ю.В., Клочков А.Н., Савельянов В.П. // Пласт. массы. 2001. № 12. С. 33.
11. Киреев В.В., Шаршакова Ю.В., Савельянов В.П. // Успехи в химии и хим. технологиях: Сб. науч. тр. № 3. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. Т. 16. С. 74.
12. Савельянов В.П., Шаршакова Ю.В., Савельянова О.В., Клочков А.Н. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. молодых ученых МКХТ-2000. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. С. 67.

Dynamics of Development of Particle Size Distribution during Styrene Suspension Polymerization

V. V. Kireev, Yu. V. Sharshakova, A. N. Klochkov, and V. P. Savel'yanov

*Novomoskovsk Institute, Mendeleev University of Chemical Technology,
ul. Druzhby 8, Novomoskovsk, Tula oblast, 301670 Russia*

Abstract—A variation of number particle size distribution during the suspension polymerization of styrene stabilized by poly(vinyl alcohol) has been studied. It has been disclosed that the dispersion of polymer–monomer particles plays a substantial role at the initial stage of the reaction up to a monomer conversion of ~60%. This phenomenon explains the occurrence of three peaks in the current and final distribution curves. This result provides an explanation for the previously observed polymodal particle size distribution. The typical S-shaped variation in the maximum particle diameter with time suggests a nonequilibrium dynamic character of the development of particle size distribution.