

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ В ГРАНУЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И. АНДОР, А. Э. ШАМРАКОВА

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сеге  
Кафедра физико-химии полимеров и коллоидов Одесского госуниверситета

(Поступило в редакцию 20 июля 1973 г.)

Изучен механизм образования полистирольных частиц из мономерной эмульсии, стабилизированной полиметакриловой кислотой. Показано, что в полимеризующихся эмульсиях дисперсность полимерных частиц, при прочих равных условиях, не определяется однозначно ни поверхностной активностью, ни вязкостью раствора применяемого диспергатора. В системах, достаточно стабильных для образования гранул необходимой степени чистоты и дисперсности, критическая фаза процесса завершается при тем более ранних стадиях полимеризации, чем сильнее стабилизирующее действие диспергатора.

### *Введение*

Одной из основных технических проблем проведения гранульной (суспензионной) полимеризации является обеспечение необходимой стабильности полимеризующейся мономерной эмульсии в течение процесса [1, 2]. Патентная литература, описывающая различные способы осуществления гранульной полимеризации разных мономеров с получением продукта требуемой степени дисперсности, исключительно широка [3—5]. Вследствие большого практического значения вопроса неудивительно, что научные публикации появлялись относительно редко и опубликованных данных еще недостаточно для составления теории гранульной полимеризации. Между тем, до настоящего времени в производстве гранульных полимеров и, в особенности, различных сополимеров, нередко весьма серьезные затруднения, избежать которых стремятся все еще эмпирическим подбором условий проведения процесса.

В литературе до сих пор нет единого мнения относительно механизма образования и стабилизации мономерно-полимерных капель в процессе гранульной полимеризации [1, 3, 6, 7]. Мнения авторов противоречат друг-другу даже в таких основных вопросах, как влияние межфазного поверхностного натяжения, вязкости дисперсионной среды и динамическом равновесии в полимеризующейся эмульсии [8—11].

Ранее нами было рассмотрено, на примере полимеризации стирола в присутствии полиметакриловой кислоты (ПМАК), влияние вязкости водной фазы [12, 13] и молекулярного веса диспергатора [14] на стабилизацию полимеризующейся эмульсии. Было установлено, что определяющим фактором стабилизирующего действия в полимеризующихся системах, при подходящем

гидрофильно-гидрофобном балансе [15], является конформационное состояние, т. е. гибкость макромолекул диспергатора. Связь некоторых кинетических и коллоидно-химических особенностей гранульной полимеризации была рассмотрена в работах [16, 17].

Задача данного исследования заключалась в установлении механизма образования полимерных частиц в процессе гранульной полимеризации и в определении причин возникновения загрязнения полимерных гранул раствором диспергатора.

### Экспериментальные данные

Подготовка исходных веществ и методика проведения опытов описана в работе [12]. Оценку эффективности стабилизации полимеризующейся эмульсии проводили по защищенной поверхности образовавшихся полимерных гранул, которую рассчитывали согласно работы [18]. Для установления механизма образования полимерных частиц из эмульсии мономера (стирола), полимеризации проводились в закрытых стеклянных дилатометрах с магнитным перемешиванием [19]; позволивших непосредственное визуальное наблюдение происходящих процессов с одновременной регистрацией глубины полимеризации. Диспергирующая система (растворы ПМАК) и скорость перемешивания были подобраны таким образом, чтобы за происходящими изменениями макроскопического состояния капель мономера, ярко окрашенных „Суданом III”, возможно было следить невооруженным глазом. Соотношение фаз в этих опытах мономер: вода составляло 1:4.

В табл. I представлены данные, показывающие на каких глубинах превращения происходят в основном слипание и сплошная агломерация частиц в гранульной полимеризации стирола при разных условиях стабилизации.

Таблица I  
Критическая фаза гранульной полимеризации стирола, завершающаяся сплошной агломерацией

Концентр. ПМАК, г/дл	0	0,05	0,10	0,25	0,50
Критич. фаза, % полимериз.	10—20	15—25	20—35	30—50	нет агл.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что период наступления в завершении так называемой „критической фазы” определяется не столько вязкостью мономерно-полимерных капель, сколько стабилизирующим действием применяемого диспергатора. В слабо стабилизированных системах, как это следует из данных табл. I, с увеличением концентрации ПМАК необратимое слипание, приводящее к агломерации всей мономерно-полимерной массы, происходит при все более высоких степенях полимеризации. Наконец, в достаточно стабильной системе (0,5 г/дл ПМАК) наблюдается визуально трудно устанавливаемый период частичного слипания частиц, не завершающийся сплошной агломерацией.

Таблица II  
Состав полистирольных гранул по окраске при последующем добавлении подкрашенного мономера

№п/п	Диспергатор		Степень полим., % в момент введения	Средний состав гранул. %		
	С <sub>пмак</sub>	$\alpha$		Красный	Розовый	Бесцветн.
1.	0,5	0	20	100	—	—
2.	0,25	0,3	20	100	—	—
3.	0,5	0,3	25	75	20	5
4.	1,0	0,4	25	60	30	10
5.	2,0	0,4	25	40	30	30
6.	1,0	0,4	40	30	50	20

На рис. 1 представлены данные, показывающие внешний вид полимерных гранул, полученных при разных условиях стабилизации, когда сплошная агломерация уже предотвращена а также при высоких эффективностях стабилизации полимеризационной системы. Соответственно: а, б, в и г, д, е.

Данные рис. 1 убедительно показывают, что при улучшении стабилизации, наряду с уменьшением размеров частиц, исчезают явления загрязнения раствором диспергатора, деформации и слипания гранул на поздних стадиях процесса.

В табл. II представлены данные, показывающие состав полистирольных гранул по окраске при введении в полимеризационные системы по 5 мл окрашенного „Суданом III” мономера к 15 мл уже частично заполимеризовавшейся бесцветной эмульсии, при разных стабильностях системы.

Из данных табл. II следует, что чем лучше стабилизация и чем выше уже достигнутая степень полимеризации, тем меньшая часть мономерно-полимерных капель принимает участия в динамическом равновесии диспергирования и коалесценции при стационарном перемешивании полимеризующейся эмульсии.

В работах [12, 13] нами было показано отсутствие непосредственной корреляции между величинами вязкости и поверхностной активности растворов диспергатора и их стабилизирующим действием. Приведенные в табл. III срав-

Таблица III  
Эффективность стабилизации полимеризующейся эмульсии стирола в присутствии ПМАК

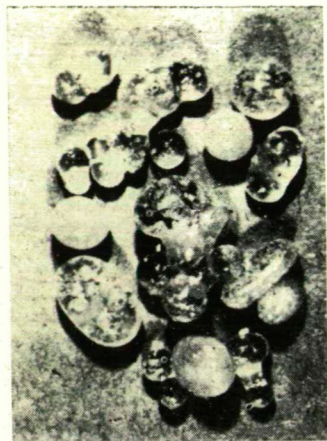
№п/п	С <sub>пмак</sub> г/дл	$\alpha$	$\eta_{с(уд)}$	$\sigma_{с}$ дин/см	S <sub>0</sub> см <sup>2</sup>	$\bar{d}_s$ см
1.	0,25	0,4	20,2	68,6	32	0,16
2.	0,5	0,3	18,5	68,4	55	0,09
3.	1,0	0,25	19,0	67,9	79	0,07
4.	0,5	0,5	50	68,4	46	0,12
5.	1,0	0,35	51	68,0	96	0,05
6.	2,0	0,27	50	66,8	140	0,03
7.	1,0	0	0,6	66,5	27	0,17
8.	3,0	0	2,1	65,0	108	0,04

нительные данные свидетельствуют, что стабилизирующее действие, или соответственно средний размер образовавшихся гранул, не определяется однозначно ни величиной поверхностного натяжения, ни вязкостью раствора диспергатора.

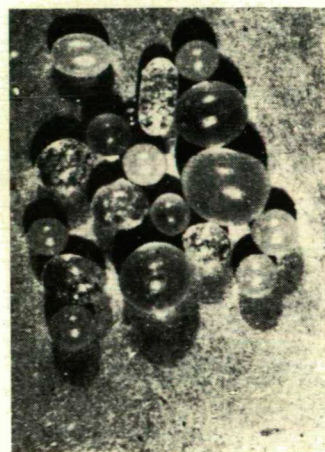
Данные табл. III показывают, что эффективность стабилизации ( $S_0$ ) имеет значения отличающиеся в системах №№ 1—3 более чем в два раза, а в системах №№ 4—6 более чем в три раза, несмотря на весьма близкие величины вязкости сред в сериях. Данные поверхностного натяжения, в особенности



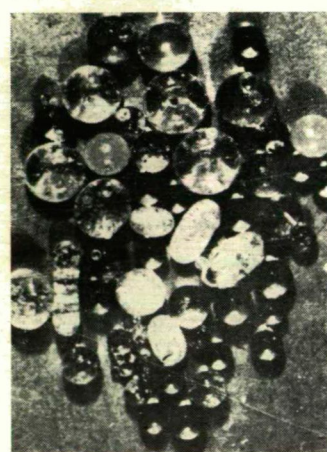
а



б

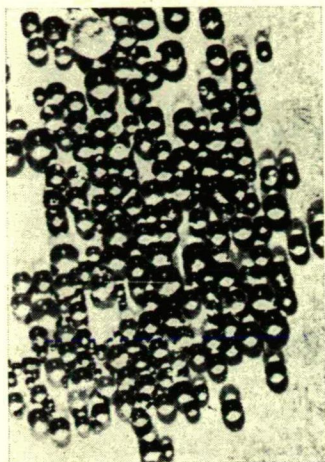


в

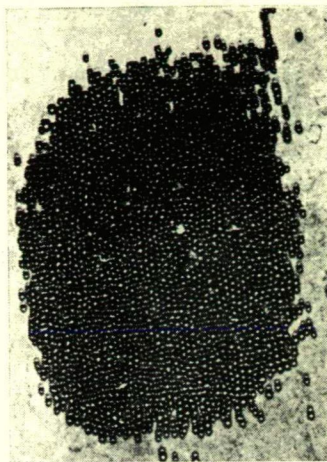


г

Рис. 1. Фотографии полистирольных гранул, полученных при разных эффективностях стабилизации полимеризующейся эмульсии:  $S_{\text{лmax}}$  (г/дл) а — 0.25; б — 0.5; в — 0.75; г — 1.0 ( $\alpha=0.1$ ); д — 0.25 ( $\alpha=0.3$ ); е — 1.0 ( $\alpha=0.3$ ).



д



е

систем №№ 7 и 8 отчетливо показывают, что большая поверхностная активность не означает в этих системах высокого стабилизирующего действия.

В табл. IV представлена зависимость средних размеров гранул от длительности проведения процесса полимеризации при достаточно сильной стабилизации системы.

Данные таблицы IV показывают практическую неизменность средних размеров полимерных гранул при достаточной эффективности стабилизации, несмотря на более чем шестикратное увеличение времени достижения конца критической фазы.

Таблица IV

Время окончания критической фазы и средние размеры полистирольных гранул, полученных в присутствии разных концентраций инициатора (инициатор — перекись бензоила (ПБ),  $C_{\text{пмак}} = 0,5 \text{ г/дл}$ ,  $\alpha = 0,3$ )

Концентрация ПБ, моль/л	0,164	0,082	0,041	0,020	0,010
Критич. фаза, минуты	60	110	180	260	390
$\bar{d}$ , см	0,097	0,099	0,10	0,097	0,095

#### Обсуждение полученных результатов

Динамическое равновесие диспергирования и коалесценции, устанавливающееся при стационарном перемешивании двух взаимонерастворимых жидкостей, известно из общей теории эмульсий [20] и экспериментально было подтверждено также и для случая гранульной полимеризации [6, 21]. Однако, механизм и длительность перехода динамического равновесия в статическое

состояние формы и размеров капель мономерно-полимерной эмульсии разными исследователями рассматривается по-разному. Некоторые авторы [3, 4, 8] считают, что в гранульной полимеризации при достижении определенной глубины превращения наступает „критическая фаза” или „липкое состояние” при котором происходит односторонний процесс коалесценции, приводящий к агломерации всей мономерно-полимерной массы. При наличии в системе надлежащего диспергатора происходит только частичная коалесценция. В этом случае распределение гранул по размеру устанавливается в критической фазе процесса и определяется рядом факторов из числа которых наиболее важным является качество применяемого диспергатора.

Другие авторы [11, 22] считают, что распределение размеров частиц, при надлежащей стабилизации, устанавливается сразу же в начале процесса вместе с достижением динамического равновесия эмульсионной системы.

На наш взгляд, противоречие двух мнений только кажущееся. Как это следует из данных таблицы I и рис. 1 очевидно, что необходимо разграничить два случая возникновения критической фазы. Первый случай — слабая стабилизация, когда критическая фаза заканчивается тем позже, чем относительно лучше стабилизирована система, т. е. сплошная агломерация происходит на более глубоких стадиях превращения (табл. I). С улучшением стабилизации, когда в системе уже не происходит сплошной агломерации, но критическая фаза завершается при все более высоких степенях превращения, то все же образующиеся полимерные частицы представляют собой более или менее крупные агломераты и деформированные гранулы, содержащие в себе захваченный при слипании раствор диспергатора (рис. 1 фото *a, б, в*). Эти условия стабилизации еще далеко не удовлетворяют требованиям технического осуществления гранульной полимеризации. Второй случай — сильная стабилизация, когда дальнейшее улучшение стабилизации в полимеризующейся системе начинает сдвигать завершение критической фазы в противоположную сторону, т. е. образование дискретных мономерно-полимерных частиц, заканчивается тем раньше, чем лучше [12] стабилизирована система (рис. 1 фото *г, д, е*, и табл. II). Таким образом становятся ясными причины возникновения противоречивых литературных данных. Авторы работ [3-8] пришли к обобщающим выводам на основании изучения относительно слабо стабилизированных систем, а авторы [11, 22] наблюдали системы при весьма высоких эффективностях стабилизации, что и следует из анализа условий проведения их опытов.

Как известно [23, 24], в стационарно перемещиваемой эмульсионной системе средний диаметр капель ( $\bar{d}$ ), характеризующее дисперсность внутренней фазы, является функцией геометрических, механических и физических параметров, которую можно записать в общем виде:

$$\bar{d} = f(\rho_c, \rho_\phi^0, \eta_c, \eta_\phi^0, \sigma_{c\phi}^0, V_\phi, H, n, g) \quad (1)$$

где  $\rho_c$  и  $\rho_\phi^0$  — плотность дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно,

$\eta_c$  и  $\eta_\phi^0$  — вязкость фаз,

$\sigma_{c\phi}^0$  — поверхностное натяжение на границе раздела фаз,

$V_\phi$  — объемная доля дисперсной фазы,

- $H$  — многокомпонентный параметр, включающий размеры и форму сосуда и перемешивающего устройства,  
 $n$  — число оборотов мешалки,  
 $g$  — ускорение силы тяжести.

В случае полимеризующейся эмульсии положение с применением уравнения (1) усложняется тем, что величины  $\rho_{\phi}^0$ ,  $\eta_{\phi}^0$  и  $\sigma_{\text{сф}}^0$  являются функциями глубины полимеризации. При этом изменение величины  $\eta_{\phi}^0$  по ходу полимеризационного процесса достигает нескольких порядков. Эти изменения прекращают динамическое равновесие диспергирования и коалесценции и приводят к образованию дискретных полимерных частиц. Из этого следует, что распределение мономерно-полимерных капель по размеру должно постоянно меняться до тех пор пока рост величин  $\eta_{\phi}^0$  и  $\sigma_{\text{сф}}^0$  не приведет к прекращению динамического равновесия.

Согласно работы [25], средний диаметр капель в стационарно перемешиваемой эмульсии определяется соотношением величин, которое м. б. выражено уравнением:

$$\bar{d} = kH^p \frac{\eta_{\phi}^a \sigma_{\text{сф}}^b}{\eta_c^h \Delta \rho^i n^m V_{\phi}^r} \quad (2)$$

где  $k$ —константа,  $\Delta \rho$ —разность плотностей фаз и  $a, b, h, i, m, r, p$ —экспериментально определяемые показатели степеней при соответствующих параметрах. Применение уравнения (2) для расчета среднего диаметра полимерных частиц затруднено не только вследствие функциональной зависимости величин  $\rho_{\phi}$ ,  $\eta_{\phi}$  и  $\Delta \rho$  от степени полимеризации, но и в результате того, что два из основных факторов, определяющих дисперсность полимеризующейся эмульсии, — эмульгирующая (дисперсность) и стабилизирующая („время жизни” капли) способность применяемого диспергатора не находятся в явном виде в уравнении. Эти свойства диспергатора отражаются в величинах  $\rho_c$ ,  $\eta_c$  и  $\sigma_{\text{сф}}$ , однако, как это следует из данных табл. III, при неизменных механических условиях, но при разных эффективности стабилизации, несмотря на весьма близкие значения величин  $\eta_c$  и  $\sigma_c$  (что пропорционально величине  $\sigma_{\text{сф}}$ ), средние диаметры гранул могут значительно различаться. Эти данные подтверждают высказанное нами ранее положение [12, 13], что в полимеризующихся эмульсиях стабилизирующее действие не может быть однозначно характеризовано поверхностной активностью или вязкостью раствора применяемого диспергатора. Авторы работ [26], исходя из противоположной этому предпосылки, провели тщательное исследование влияния геометрических и физических параметров системы на гранулометрический состав полиметилметакрилата, получаемого в присутствии частично ацеталированных поливиниловых спиртов, также обнаружили в своих последних работах невозможность применения частных решений равенства (1) в более широком интервале концентраций применяемых ими диспергаторов [27].

Во многих работах, например [3, 4, 6] авторы рекомендовали для получения высококачественного полимерного продукта, как возможно быстрее провести полимеризующуюся эмульсию через стадию „липкого состояния”. Этот весьма важный в техническом отношении вопрос может быть рассмотрен

с точки зрения вышезложенных представлений о механизме образования полимерных гранул. Действительно, если система недостаточно стабильна, то длительность критической фазы, которая заканчивается при относительно высоких степенях полимеризации, легко может отразиться на внешнем виде, чистоте и размерах полимерных гранул. Это является естественным следствием более высокого числа соударений частиц при при большей длительности критической фазы. Вероятность слипания гранул при соударениях является прямой функцией нестабильности системы.

В присутствии высокоэффективного диспергатора, когда критическая фаза завершается на ранних стадиях полимеризационного процесса, т. е. мономерно-полимерные капли еще не обладают очень высокой вязкостью, длительность критической фазы не должно неблагоприятно отразиться на продукте гранульной полимеризации. Экспериментально подтверждается это данными представленными в табл. IV.

Таким образом, можно прийти к выводу, что, в соответствии с литературными данными, полимерные частицы в гранульной полимеризации образуются в результате перехода первоначального динамического равновесия диспергирования и коалесценции мономерной эмульсии в статическое состояние дискретных полимерных частиц при определенных глубинах полимеризации, зависящих от условий стабилизации полимеризационной системы. До настоящего времени нет такой теории, которая позволила бы составить математическое выражение функциональной зависимости среднего размера полимерных гранул от различных параметров системы для разных диспергаторов. В полимеризационных системах, достаточно стабильных для того, чтобы получить продукт необходимой чистоты и дисперсности, критическая фаза процесса завершается при тем более ранних стадиях полимеризации, чем сильнее стабилизирующее действие диспергатора при прочих равных условиях проведения процесса. При техническом осуществлении гранульной полимеризации помимо этого необходимо учитывать, что скорость полимеризации уже при относительно больших средних размерах капель (от 0.05 см и меньше) может значительно превысить скорость гомогенной полимеризации в массе мономера [16, 17]. Следовательно, с улучшением стабилизации системы растет скорость полимеризации, т. е. степень дисперсности выступает как кинетический фактор в процессе.

Загрязнение полимера раствором диспергатора, образование деформированных частиц и частичная агломерация происходят в тех случаях, когда вследствие недостаточной эффективности стабилизации критическая фаза процесса заканчивается на относительно больших глубинах превращения. В этих случаях слипание мономерно-полимерных капель не всегда сопровождается их дроблением, вследствие высокой вязкости и поверхностного натяжения частиц. В результате этого, слипшиеся частицы могут содержать включения раствора диспергатора и могут деформироваться под действием гидродинамических сил.



## Литература

- [1] *Wenning H.*: *Kunst. Plast.* **5**, 328 (1958).
- [2] *Хувинк Р., А. Ставерман*: *Химия и технология полимеров*, т. 2, часть I. Изд. Химия, Москва, 1965.
- [3] *Trommsdorf E., C. E. Schildknecht*: *High Polymers*, vol 10., Intersci. Publ. N-Y., L. 1956.
- [4] *Karásek B.*: *Chemické listy* **55**, 673 (1961).
- [5] *Николаев А. Ф.*: *Синтетические полимеры и пластические массы на их основе*. Изд. Химия, Москва, 1964.
- [6] *Hohenstein W. P., H. Mark*: *High Molecular Weight Organic Compounds*, vol. 6., Intersci. Publ. N-Y. 1949.
- [7] *Winslow F. H., W. Matreyek*: *Ind. Engng. Chem.* **43**, 1108 (1951).
- [8] *Hohenstein W. P., H. Mark*: *J. Polymer Sci.* **1** 127 (1946).
- [9] *Trommsdorf E.*: *Makromol. Chem.* **13**, 76 (1954).
- [10] *Hopff H., E. Lutz*: *Kunst. Plast.* **5**, 341 (1958).
- [11] *Gerspacher P.*: *Dokt. Diss. ETH Zürich. Juris Verlag.* 1963.
- [12] *Юрженко А. И., И. А. Андор*: *Коллоидн. ж.* **32**, 130 (1970).
- [13] *Андор И. А., А. И. Юрженко*: *Коллоидн. ж.* **33**, 492 (1971).
- [14] *Андор И. А., А. И. Юрженко, А. Э. Шамракова*: *Коллоидн. ж.* **32**, 644 (1970).
- [15] *Юрженко А. И., И. А. Андор*: *Докл. АН СССР* **181**, 658 (1968).
- [16] *Иванчев С. С., И. А. Андор, Н. И. Соломко*: *Докл. АН СССР* **199**, 1343 (1971).
- [17] *Андор И., А. Э. Шамракова, А. И. Юрженко*: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **18**, 245 (1972).
- [18] *Юрженко А. И., И. А. Андор, Н. Н. Заяц*: *Коллоидн. ж.* **30**, 455 (1968).
- [19] *Пучин В. А., Т. И. Юрженко*: *Зав. лаб.* **21**, 205 (1955).
- [20] *Ребиндер П. А.*: *Коллоидн. ж.* **8**, 157 (1946).
- [21] *Рутовский Б. Н., Г. С. Гончаров, Я. Г. Муравин*: *Хим. промышл.* № 4, 106 (1951).
- [22] *Hopff H., H. Lüssi, E. Hammer*: *Makromol. Chem.* **82**, 184 (1965).
- [23] *Кремнев Л. Я., А. А. Равдель*: *Коллоидн. ж.* **16**, 17 (1954).
- [24] *Павлушенко И. С., А. В. Янишевский*: *Ж. прикл. химии* **31**, 1348 (1958).
- [25] *Павлушенко И. С., А. В. Янишевский*: *Ж. прикл. химии* **32**, 1495 (1959).
- [26] *Hopff H., H. Lüssi, P. Gerspacher*: *Makromol. Chem.* **78**, 24, 37 (1964).
- [27] *Hopff H., H. Lüssi, E. Hammer*: *Makromol. Chem.* **82**, 175 (1965).

## THE MECHANISM OF PARTICLE FORMATION IN BEAD POLYMERIZATION

*J. Andor and A. E. Shamrakova*

We have investigated the mechanism of formation of polystyrene particles from emulsion stabilized by polymetacrylic acid, and shown that the dispersity of particles formed from polymerizing emulsions under the same circumstances is not unambiguously determined either by the surface activity nor by the viscosity of the dispersing solution used: In systems having high stability for the formation of beads of adequate purity and dispersion grade, the stronger the stabilization effect of the dispersing agent, the earlier the critical period of the process comes to an end.