

# АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГРАНУЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И. АНДОР

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед\*

(Поступило в редакцию 22 декабря 1972 г.)

Расчет весового и числового распределения полимерных частиц по размеру в модельных полидисперсных системах показал неприемлемость среднечисленных величин для расчета истинной поверхности системы. Наиболее однозначно характеризует эффективность стабилизации полимеризующейся эмульсии, из числа рассмотренных величин, поверхность образовавшихся полимерных гранул или средний диаметр дисперсии, рассчитанный по поверхности всех фракций. Этот вывод подтверждает анализ большого числа дифференциальных кривых распределения полистирольных частиц по размеру, полученных при разных концентрациях и степенях нейтрализации полиметакриловой кислоты в качестве диспергатора.

Свойства многих изделий, изготавливаемых из гранульных полимеров, в значительной мере зависят от дисперсного состава частиц. Во многих других случаях применения гранульных полимеров, например, в качестве ионообменников, красок или электрографических порошков, они используются непосредственно в исходном виде. Поэтому к особенностям гранульного метода полимеризации относится необходимость получения продукта с определенным и, как возможно, наиболее узким гранулометрическим составом. Неудивительно поэтому, что большинство исследователей уделяет значительное внимание определению влияния различных факторов на гранулометрическое распределение образующихся полимерных частиц [1—5].

В работах [6—8] было убедительно показано, что для оценки устойчивости эмульсий или стабилизирующего действия диспергаторов, необходимо иметь сведения о распределении капель по размеру. Для полимеризующихся эмульсий это положение, естественно, сохраняет свою силу. Находится распределение частиц по размеру на основании деисперсионного анализа гранул, который наиболее просто может быть осуществлен с помощью набора сит или микроскопически. Возможно проведение и седиментационного анализа, однако, вследствие относительной сложности метода, последний не нашел широкого применения в практике гранульной полимеризации.

В работе Гершпахера [9] детально рассмотрены различные методы построения кривых распределения гранул по размеру и возможности примене-

\* Экспериментальная часть работы выполнена на кафедре физико-химии полимеров Одесского госуниверситета с участием А. Э. Шамраковой

ния разных особых точек и отрезков этих кривых в качестве характеристики стабилизации полимеризующейся эмульсии. Кремневым и Соскиным [10] было показано, что наиболее правильными критериями условий стабилизации при рассмотрении полидисперсных эмульсионных систем могут служить величины связанные с общей поверхностью раздела фаз в стабильной эмульсии. На основании полученных экспериментальных данных нами был предложен метод характеристики эффективности стабилизации эмульсии в процессе гранульной полимеризации по величине поверхности полимерных гранул, образовавшихся из единицы объема мономера в данных условиях диспергирования и стабилизации [11].

Вопрос методики расчета среднего диаметра и поверхности гранул является весьма существенным. При разных степенях полидисперсности гранул и различного характера распределения по размеру, могут, возникать в результате недостаточного учета этих факторов, могут быть очень значительны. Задачи данной работы заключаются в изыскании параметров наиболее достоверно и полно характеризующих полидисперсную систему частиц, образующихся при гранульной полимеризации. С этой целью были рассмотрены математические модели дисперсных систем и большое число дифференциальных кривых распределения по размеру полимерных частиц, полученных в гранульных полимеризациях стирола при различных условиях стабилизации в присутствии полиметакриловой кислоты в качестве диспергатора.

#### *Расчет весового и числового распределения модельной полимерной дисперсии*

Бромберг [7] показал, что при прямолинейной зависимости нарастания поверхности раздела фаз эмульсии, например, от концентрации эмульгатора, угловой коэффициент функции, рассчитанный по среднечисленному диаметру капель, примерно в 3, 4 раза больше углового коэффициента прямой, найденной по суммированию поверхности фракций. С целью установления ошибок, к которым приводит применение среднечисленного диаметра гранул при определении поверхности, мы провели расчет весового и числового распределения модельной дисперсии.

*Вариант 1.* Симметричное распределение по размеру. Принимаем весовое распределение частиц по размеру известным и общий вес дисперсии равным 100 г. При предположении, что рассматриваются гранулы полистирола правильной формы ( $\gamma = 1.05 \text{ г/см}^3$ ), нетрудно рассчитать числовое распределение частиц. Если  $m_i = 4/3\pi r_i^3 \gamma$ , где  $m_i$  — вес одной частицы данной фракции в граммах,  $r_i$  — радиус частицы в сантиметрах, то общее число частиц в данной фракции  $n_i = p_i/m_i$ , где  $p_i$  — общий вес частиц  $i$ -той фракции в граммах. Исходные и рассчитанные величины модельной дисперсии представлены в таблице I. Средний диаметр по поверхности находим по уравнению [11]:

$$\bar{d}_s = \frac{\sum p_i}{\sum \frac{p_i}{d_i}} \quad (1)$$

Таблица I

Данные модельной полистирольной дисперсии сферических частиц с симметричным распределением по размеру, где  $r_i$  = средний радиус частиц  $i$ -той фракции и  $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100$

Дано:	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	
	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	
	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$	$\sum p_i = 100\%$
	5	20	50	20	5	
Рассчи- тано:	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$	
	$1.13 \cdot 10^6$	$5.67 \cdot 10^5$	$9.05 \cdot 10^4$	$4.53 \cdot 10^3$	$1.42 \cdot 10^2$	
	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$	$\sum N_i = 100\%$
	63.05	31.63	5.05	0.25	0.02	

Среднечисленный диаметр дисперсии рассчитывается по формуле [7]:

$$\bar{d}_n = \frac{\sum d_i N_i}{\sum N_i} \quad (2)$$

Общая поверхность дисперсии рассчитывается:

$$S = \sum S_i = \frac{6}{\gamma} \sum \frac{p_i}{d_i} \quad (3)$$

Поверхность полидисперсной смеси частиц может быть выражена через средний диаметр:

$$S = \frac{6m}{\gamma \bar{d}}, \quad (4)$$

где  $m$  — масса гранул и  $\bar{d}$  — средний диаметр ( $\bar{d}_s$  или  $\bar{d}_n$ ).

Рассчитанные таким образом средние диаметры и поверхность модельной дисперсии составляют:  $\bar{d}_s = 0.0734$  см,  $\bar{d}_n = 0.0309$  см и  $S_n = 1.859 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>. Поверхность дисперсии, определенная по суммированию поверхностей отдельных фракций или, что равноценно, по  $\bar{d}_s$  равна  $7.766 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>. Таким образом видно, что истинное значение поверхности данной модельной дисперсии меньше рассчитанной по среднечисленному диаметру примерно в 2.4 раза.

Экспериментально полученные дифференциальные кривые распределения полимерных частиц по размеру не являются симметричными, т. е. не могут быть представлены Гауссовой функцией распределения. Из этого положения следует, что невозможно простое математическое описание дисперсного состава или проведение расчета поверхности. Необходимо определить, не приводит ли применение среднечисленных величин к систематической ошибке, которая могла бы быть легко устранена введением соответствующего поправочного коэффициента

Таблица II

Данные модельной полистирольной дисперсии сферических частиц с несимметричным распределением по размеру

Дано:	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	
	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	
	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$	$\Sigma p_i = 100 \text{ г.}$
	5	10	20	50	15	
Рассчи- тано:	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$	
	$9.05 \cdot 10^6$	$2.26 \cdot 10^6$	$5.67 \cdot 10^5$	$9.05 \cdot 10^4$	$3.39 \cdot 10^3$	
	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$	$\Sigma N_i = 100.$
	75.60	18.88	4.73	0.75	0.04	

С этой целью рассмотрим модельную систему подобную предыдущей, но с несимметричным распределением частиц по размеру.

**Вариант 2.** Несимметричное распределение по размеру. Исходные и рассчитанные величины модельной дисперсии такого характера представлены в таблице II.

Рассчитанные средние диаметры и поверхность выше представленной дисперсии составляют:  $\bar{d}_n = 0.0141 \text{ см}$  и  $S_n = 4.04 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ ;  
 $\bar{d}_s = 0.0482 \text{ см}$  и  $S = 1.18 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ .

Полученные таким образом величины отличаются друг от друга примерно в 3,4 раза. При рассмотрении других вариантов распределения гранул по размеру мы получали расхождения, в основном, от 2 до 5 раз превышающих истинные значения поверхности.

Таким образом, анализ модельных систем показывает, что применение среднечисленных величин для характеристики среднего диаметра или поверхности гранул приводит к получению неверных, заниженных для размеров частиц и завышенных для поверхностей, результатов. Ошибки, возникающие при этом, не носят систематический характер и при серийных сравниваемых экспериментах могут служить причиной ошибочных заключений.

Необходимо обратить внимание еще на одно немаловажное обстоятельство. При микроскопическом анализе размеров, например, в варианте 1. модельной дисперсии, среди 100 частиц находится всего 5 частиц фракции основного размера, на долю которого приходится 50% всей массы дисперсии. Если учесть, что при подобных определениях ошибка составляет не менее 5%, то основная фракция дисперсии, имеющая наибольшее значение во многих видах практического применения, при микроскопическом анализе может быть вовсе и не обнаружена. Приведенные данные достаточно убедительно показывают ограниченность метода микроскопического анализа для определения полидисперсности гранул и неприемлемость среднечисленных величин для расчета их поверхности. Ввиду того, что размеры полимерных гранул в большинстве случаев находятся в пределах 0.01—0.5 см, наиболее надежные данные могут быть

получены с применением ситового анализа. Ошибки при этом методе не превышают 3—5% [1, 12].

Для суждения о том, какая из величин, находимых на основании дисперсионного анализа, является наиболее подходящей для характеристики эффективности стабилизации полимеризующейся эмульсии из числа применяемых на практике и предложенных ранее нами [11], необходимо проведение экспериментальной проверки.

*Анализ экспериментальных дифференциальных кривых распределения полимерных частиц по размеру*

В работе [11] было показано, на примере анализа гранульного полиметилметакрилата, полученного в присутствии поливинилового спирта, что дифференциальные кривые распределения частиц по размеру могут значительно различаться при неизменных условиях стабилизации в процессе гранульной полимеризации. Аналогичное явление наблюдается и в системе стирол — полиметакриловая кислота (ПМАК). На рис. 1 представлены в качестве примера три дифференциальных кривых распределения по размеру полистирольных гранул,

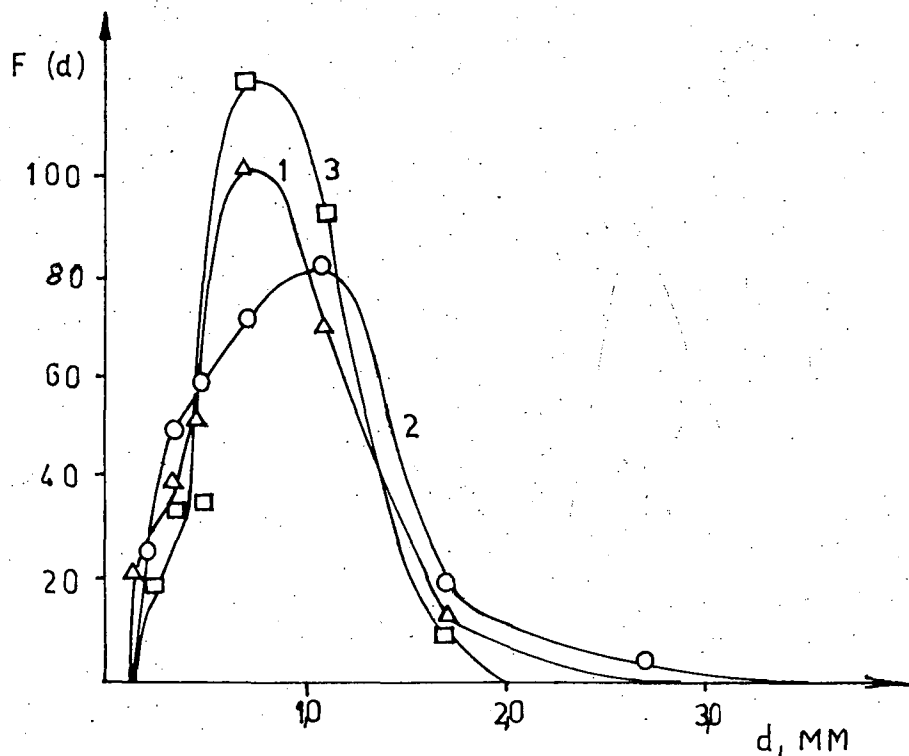


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения полистирольных гранул по размеру для параллельных опытов (СПМАК = 2.0 г/дл).

полученных в параллельных опытах. Интересной особенностью приведенных кривых распределения по размеру является то обстоятельство, что они соответствуют трем дисперсиям, практически не отличающимся по своим показателям: выход полимера  $-97 \pm 1\%$ ,  $\bar{d}_s = 0.077 \pm 0.002$  см,  $S_0 = 65 \pm 1$  см<sup>2</sup>. Очевидно, распределение частиц по размеру является наиболее трудно воспроизводимой характеристикой гранульной полимеризации. Поэтому при рассмотрении влияния различных факторов на дисперсный состав гранульных полимеров только при наличии необходимого количества параллельных опытов можно сделать обоснованные заключения. В дальнейшем мы приводим только усредненные данные не менее чем пяти опытов, проведенных со строгим соблюдением постоянства условий реакции. На рис. 2 и 3 представлено гранулометрическое распределение полистирольных частиц, полученных при разных концентрациях водного раствора ПМАК и ее частично нейтрализованного раствора ( $\alpha=0.3$ ). Данные рис. 2 и 3 соответствуют экспериментально многократно проверенным на разных системах и общепринятым представлениям об уменьшении интервала. размеров частиц и обострении пиков дифференциальных кривых распределения гранул по размеру с повышением концентрации применяемых диспергаторов [1, 3, 9, 13].

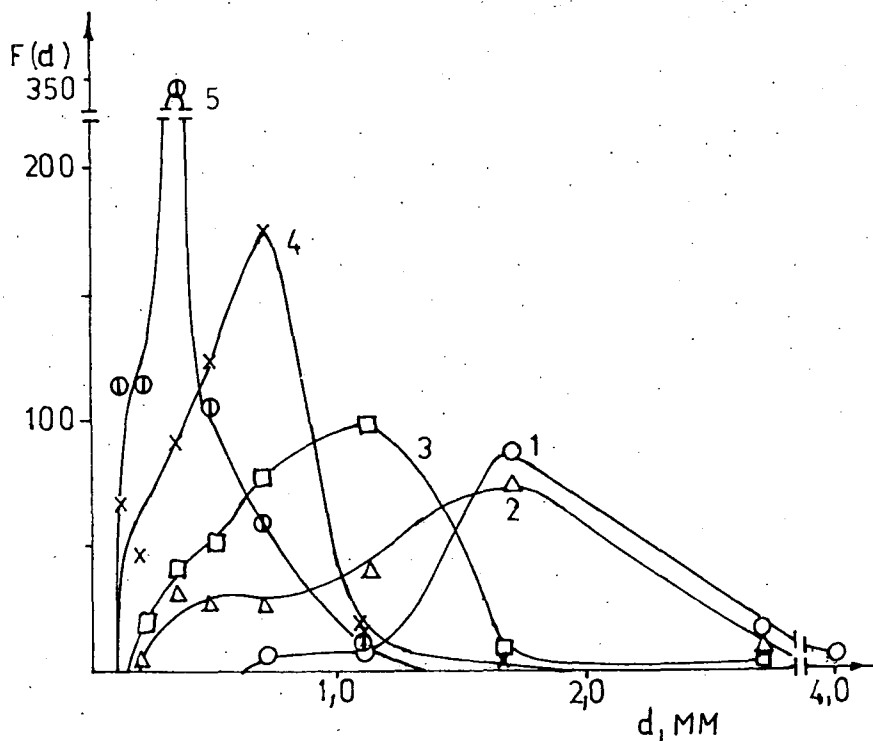


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения полистирольных гранул по размеру, образовавшихся в присутствии растворов ПМАК различной концентрации (г/дл): 1 — 1.0; 2 — 1.5; 3 — 2.0; 4 — 3.0; 5 — 4.0.

Количественно дисперсный состав частиц полидисперсной смеси может характеризоваться величинами:

1. коэффициентом полидисперсности —  $Kg = \bar{d}_{\max}/\bar{d}_{\min}$ ;
2. шириной распределения —  $E = \bar{d}_{\max} - \bar{d}_{\min}$ ;
3. максимумом функции распределения —  $F(d) = \frac{P_i}{\Delta d_i}$ ;

4. защищенной поверхностью —  $S_0$  и средним диаметром гранул по поверхности —  $\bar{d}_s$  согласно работы [11];

5. наиболее вероятным средним размером —  $D_m$  согласно работы [1]. На практике иногда применяются и другие, произвольно выбранные величины [9], не имеющие научно обоснованного значения. В таблице III представлены значения характеристических величин полимерных дисперсий, кривые распределения которых приведены на рис. 2 и 3. (Цифровые обозначения систем на рис. 2, 3 и 4 а также таблицы III. совпадают.)

Повышение эффективности стабилизации полимеризующейся эмульсии выражается в возрастании доли высокодисперсных фракций в смеси полимерных гранул [1]. Из сопоставления данных рис. 2, 3 и таблицы III следует, что обычно применяемые характеристические величины не отражают количественных изменений, происходящих внутри фракций дисперсии, за исключением величины максимума функции распределения. Эти изменения отражаются в достаточной мере только в величинах  $S_0$  и  $\bar{d}_s$ . Так, например, при сравнении данных систем №№ 1 и 2, а также 9 и 10 по рис. 2, 3 и таблице III очевидно, что повышение

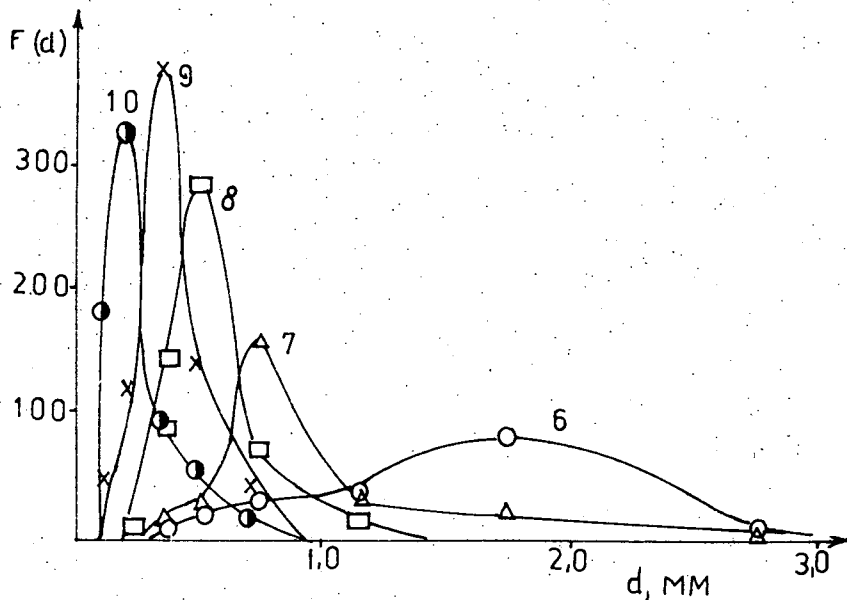


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения полистирольных гранул по размеру, образовавшихся в присутствии частично нейтрализованного раствора ПМАК ( $\alpha = 0.3$ ) различных концентраций (г/дл): 6—0.25; 7—0.5; 8—1.0; 9—1.5; 10—2.0.

Таблица III

Характеристические величины дисперсного состава полистирольных гранул

№	$C_{\text{ПМАК}}$ г/дл	$\alpha$	$K_p$	$E$ , мм	$F(d)$ макс.	$S_{0,2}$ см <sup>2</sup>	$d_p$ , мм	$D_m$ , мм
1.	1.0	—	6.9	4.28	88	27	1.87	1.70
2.	1.5	—	12.3	2.48	75	46	1.10	1.70
3.	2.0	—	12.3	2.48	99	64	0.79	1.12
4.	3.0	—	14.2	1.58	176	100	0.50	0.72
5.	4.0	—	9.4	1.00	340	145	0.34	0.36
6.	0.25	0.3	7.5	2.34	85	40	1.27	1.70
7.	0.5	0.3	7.5	2.34	164	55	0.93	0.72
8.	1.0	0.3	5.1	0.90	290	97	0.52	0.50
9.	1.5	0.3	6.0	0.60	380	145	0.35	0.36
10.	2.0	0.3	6.0	0.60	330	175	0.29	0.22
11.	1.0	0.15	11.1	3.64	98	41	1.23	1.12
12.	1.0	0.45	7.7	1.48	236	100	0.50	0.50
13.	1.0	0.6	33.3	3.88	92	61	0.82	0.72

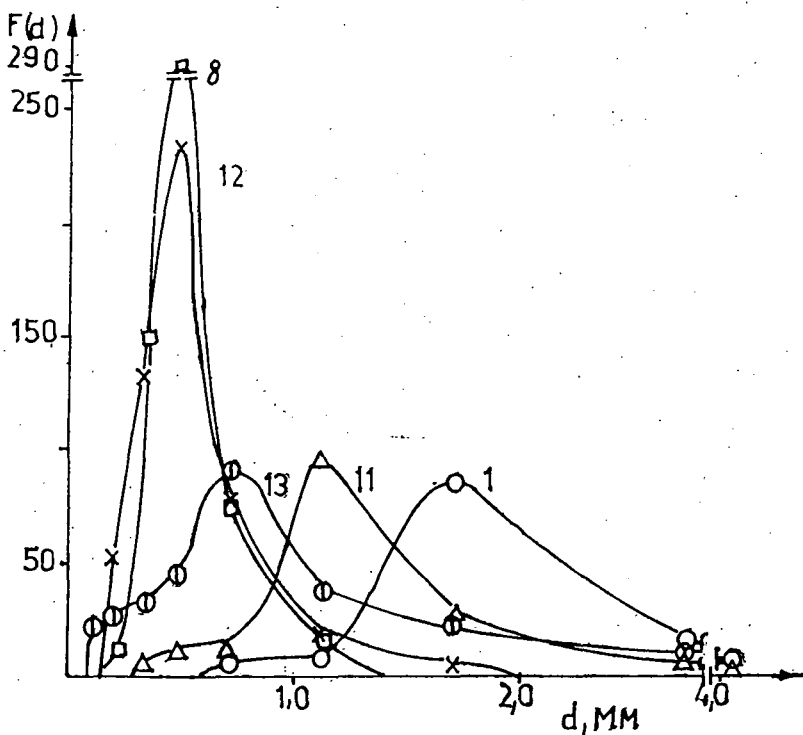


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения полистирольных гранул по размеру, образовавшихся в присутствии ПМАК различной степени нейтрализации ( $C_{\text{ПМАК}} = 1.0$  г/дл)  
 1 —  $\alpha = 0$ ; 11 —  $\alpha = 0.15$ ; 8 —  $\alpha = 0.3$ ; 12 —  $\alpha = 0.45$ ; 13 —  $\alpha = 0.6$ .



эффективности стабилизации не всегда сопровождается смещением в сторону меньших размеров или обострением пиков кривых распределения гранул по размеру.

При сопоставлении данных дисперсии №№ 1 и 6 становится ясным, насколько противоречивые заключения можно сделать относительно эффективности стабилизации, основываясь на разных характеристических величинах этих дисперсий, между тем, как внешний вид гранул и лучшая воспроизводимость результатов явно указывают на лучшую стабилизацию в условиях проведения полимеризации системы №6.

Влияние степени нейтрализации ПМАК на дисперсный состав полимерных гранул представлено на рис. 4 и в таблице III (№№ 1, 8 и 11—13). Как данные рис. 4, так и все характеристические величины, приведенные в таблице III, показывают оптимальный дисперсный состав гранул при частичной нейтрализации ПМАК, применяемой в качестве диспергатора. Исключение составляет только величина  $K_g$ , которая при  $\alpha = 0$  несколько меньше, чем при  $\alpha = 0.45$ .

Приведенные данные подтверждают представления о наличии области частичной нейтрализации ПМАК, при которой стабилизация мономерно-полимерной эмульсии наилучшая [14]. С повышением эффективности стабилизации полимеризующейся эмульсии в большинстве случаев уменьшается ширина распределения и повышается значение максимума функции распределения гранул по размеру. Однако, эти величины так же, как и коэффициент полидисперсности, не характеризуют достаточно однозначно эффективность стабилизации полимеризующейся эмульсии, которые согласовались бы со всеми другими показателями стабилизации: внешним видом (сферичность) и чистотой продукта, выходом полимера в гранулах и воспроизводимостью результатов. Таким образом, полагаем, что анализ модельных дисперсий и представленные экспериментальные данные достаточно убедительно подтверждают правомерность применения величины защищенной поверхности полимерных гранул в качестве критерия эффективности стабилизации полимеризующихся эмульсий.

\* \* \*

Выражаю искреннюю благодарность проф. А. И. Юрженко за внимание и ценную помощь оказанную при выполнении работы.

#### Литература

- [1] Lutz, E.: Dokt.-Diss. ETH, Juris Verl. Zürich (1957).
- [2] Winslow, F. H., Matreyek: Ind Engng. Chem. **43**, 1108 (1951).
- [3] Милицкова, Е. А.: Пласт. массы № 8, **6**, (1961).
- [4] Котляр, И. Б., Е. П. Шварев, Н. М. Чернышева: Ж. прикладн. химии **39**, 642 (1966).
- [5] Безуглый, В. Д., Д. Е. Браславская: Хим. промышл. №3, 182 (1954).
- [6] Адам, Н. К.: Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М. Л. (1947).
- [7] Бромберг, А. В.: Коллоидн. ж. **8**, 117 (1946).
- [8] Кремнев, Л. Я., А. И. Перельгина: Коллоидн. ж. **20**, 174 (1958).
- [9] Gerspacher, P.: Dokt.-Diss. ETH, Juris Verl. Zürich (1963).
- [10] Кремнев, Л. Я., С. А. Соскин: Коллоидн. ж. **9**, 269 (1947).
- [11] Юрженко, А. И., И. А. Андор, Н. Н. Зялу: Коллоидн. ж. **30**, 455 (1968).
- [12] Ган Ф.: Дисперсионный анализ, Госхимиздат, Москва (1940).
- [13] Trommsdorf, E., C. E. Schildknecht: High Polymers vol. 10, Intersci. Publ. New York, London (1956).
- [14] Юрженко А. И., И. А. Андор: Коллоидн. ж. **32**, 130 (1970).

## ANALYSIS OF MATHEMATICAL MODEL AND DIFFERENTIAL DISTRIBUTION CURVES OF PARTICLES FORMED IN SUSPENSION POLYMERIZATION

*J. Andor*

Calculating the mean values and weighed mean values of particle size in model polydisperse systems, the results showed that the mean values are not suitable for the determination of the surface size of polydisperse systems. Among the investigated parameters, the effectivity of stabilization in polymerizing emulsions is characterized mainly by the surface area of the formed polymer particles or the mean value of dispersion which is calculated from the surface area of the total fractions. This conclusion is supported by the analysis of many differential distribution curves of polystyrene particles, produced at different concentrations and neutralization grades of polymethacrylic acid as dispersing agent.