

Изучение особенностей суспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии полимерных ПАВ

Study of the features of suspension polymerization of methyl methacrylate in the presence of polymeric surfactants

Е.С. КЛЮЖИН¹, А.А. ХОЛОДОВА¹, О.А. САЦКЕВИЧ², И.А. ГРИЦКОВА²

E.S. KLUZHIN¹, A.A. KHOLODOVA¹, O.A. SATKEVICH², I.A. GRIZKOVA²

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск, Нижегородской обл.

¹ JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhni Novgorod Region, Dzerzhinsk klyuzhin@nicpr.ru

² ФГБОУ ВПО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, Москва

² Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies
o.a.satkevich@yandex.ru

Изучены молекулярно-массовые характеристики полимера, полученного суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии полимерных ПАВ – (со)полимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты, натриевой соли сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой и сополимера акриламида с акрилонитрилом и акриловой кислотой. Обнаружено, что высокодисперсная фракция (0,5–2 мкм) полиметилметакрилата имеет повышенную молекулярную массу и даже при ее содержании до 1% масс. оказывает заметное влияние на среднюю молекулярную массу полимера. Показано, что эффективным способом снижения содержания частиц полимера размером 0,5–2 мкм является использование диспергатора, в котором коллоидная растворимость метилметакрилата минимальна.

Ключевые слова: суспензионная полимеризация, полиметилметакрилат, полимерные ПАВ, молекулярная масса, высокодисперсная фракция.

The molecular weight characteristics of the polymer obtained by suspension polymerization of methyl methacrylate in the presence of polymeric surfactants – (co)polymers of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, sodium salt of methyl methacrylate copolymer with methacrylic acid and acrylamide copolymer with acrylonitrile and acrylic acid are studied. It was found that the highly dispersed fraction (0.5–2 μm) of polymethyl methacrylate has an increased molecular weight and even at a content less than 1% has a noticeable effect on the average molecular weight.

It is shown that an effective way to reduce the content of polymer particles 0.5–2 μm is the use of a dispersant, in which the colloidal solubility of methyl methacrylate is minimal.

Keywords: suspension polymerization, polymethyl methacrylate, polymeric surfactants, molecular weight, highly dispersed fraction.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-23-25

Полиметилметакрилат (ПММА) наряду с атмосферостойкостью и высокими физико-механическими характеристиками отличается хорошей прозрачностью, благодаря чему применяется во многих отраслях промышленности при изготовлении изделий светотехнического назначения. Из него получают изделия сложного профиля в экструдерах и литьевых машинах, куда ПММА поступает в виде гранул, сформированных из порошкообразного полимера, полученного суспензионной полимеризацией.

В процессе грануляции порошкообразный ПММА смешивается с различными добавками, корректирующими его свойства, однако основные характеристики, особенно важные при его применении и переработке, формируются на стадии синтеза полимера. Наиболее значимыми из них являются молекулярная масса и гранулометрический состав полимерной суспензии. Молекулярная масса полиметилметакрилата оказывает значительное влияние на текучесть полимера, характеризуемую показателем текучести расплава (ПТР). Для переработки полиметилметакрилата экструзией он должен иметь ПТР 0,3–12 г/10 мин, а литьем под давлением – 2–30 г/10 мин. [1]

Целью настоящей работы является изучение влияния рецептурных факторов при суспензионной полимеризации метилметакрилата на молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата и пути их регулирования.

Экспериментальная часть

В работе использовали метилметакрилат (ГОСТ 20370-74), 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоту (Degussa, Германия), перекись лаурила (ГОСТ 14888-78), третбутилпербензоат (ТУ 6-05-1997-85), бутилмеркаптан (БМК) (CAS № 109-79-5), лаурилмеркаптан (ЛМК) (CAS № 112-55-0), октилмеркаптан (ОМК) (CAS № 111-88-6), 2-этилгексилтиогликолят (ЭГТГ) (CAS № 7659-86-1), натриевую соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, полученную нейтрализацией водного раствора сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (ТУ 6-01-1070-76), реагент ВПРГ (ТУ 2458-012-61350033-2011) и дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Полиметилметакрилат получали суспензионной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в воде в присутствии инициатора перекиси лаурила (ПЛ) и третбутилпербензоата (ТБПБ), регуляторов молекулярной массы и диспергатора. В качестве диспергатора использовали натриевую соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (МКМ), сополимер акриламида с акрилонитрилом и акриловой кислотой (реагент ВПРГ), гомополимер 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты (полиАМПСК) и сополимер АМПСК с метилметакрилатом (АМПСК-ММА).

Синтез проводили в химическом реакторе Ecoclave (ф. Büchi Glus Uster, Швейцария), состоящем из стеклянного плоскодонного

сосуда объёмом 1,6 литра с рубашкой, систем автоматического поддержания температуры и скорости перемешивания реакционной массы.

В стеклянный реактор загружали рассчитанные количества воды и диспергатора, содержимое реактора перемешивали и начинали нагрев. Концентрация диспергатора 0,15 масс.%. При достижении 40°C загружали в реактор предварительно приготовленную мономерную смесь с инициатором и регулятором молекулярной массы и продолжали нагрев до 80°C при скорости перемешивания 850 об/мин. Массовое соотношение [Вода]:[MMA] = 2:1. Реакционную массу выдерживали 2 часа при 80°C и 2 часа при 100°C. По окончании процесса содержимое реактора охлаждали до 40°C. Полимер выделяли фильтрацией через капроновый фильтр марки 76ПА-50, промывали дистиллированной водой, сушили при 80°C до содержания влаги не более 0,5%.

Гомо- и сополимер АМПСК синтезировали методом растворной полимеризации по методике [2].

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение (ММР) полиметилметакрилата изучали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе «Хромос ЖХ-301».

Массовую долю нелетучих веществ в маточнике, полученном при фильтрации суспензии полимера, определяли методом высушивания при температуре 100–105°C в течение 3 часов по ГОСТ Р 52487-2005.

Средний диаметр частиц ПММА анализировали методом рассева полимера на ситах и рассчитывали по формуле (1). Рассев проводили на анализаторе ситовом А-20 в течение 30 минут.

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^k p_i}{\sum_{i=1}^k \frac{p_i}{d_i}} \quad (1)$$

где: p_i – вес i фракции; d_i – диаметр частиц i фракции.

Поверхностное и межфазное натяжение водных растворов диспергаторов изучали методом Дю-Нуи с помощью полуавтоматического цифрового тензиометра К9 (Германия, ф. KRÜSS). Метод заключается в измерении силы, необходимой для отрыва кольца от поверхности жидкости [3].

Растворимость MMA в воде и водных растворах сополимера 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты с метилметакрилатом определяли по рефракции водной фазы эмульсии, насыщенной мономером [4], используя рефрактометр марки ВНА-22. Коллоидную растворимость MMA в ассоциатах макромолекул диспергатора рассчитывали по разнице между значениями его растворимости в водных растворах полимерного диспергатора и воде.

Внешний вид поверхности частиц полиметилметакрилата оценивали с помощью сканирующего микроскопа C-2500 (фирма Hitachi, Япония). Препарирование проводилось нанесением образцов на клейкую ленту с последующим напылением мономолекулярного слоя золота в вакуумно-распылительной установке.

Результаты и их обсуждение

Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата традиционно регулируются выбором природы и концентрации инициатора и регулятора молекулярной массы [5, 6]. На рисунке 1 представлено влияние концентрации инициатора перекиси лаурила в присутствии меркаптанов разного химического состава на молекулярную массу ПММА.

Видно, что с увеличением концентрации ПЛ с 0,5 до 1,0% мас. в присутствии всех испытанных меркаптанов наблюдается снижение средневесовой молекулярной массы ПММА с 220 до 71 тыс. г/моль, причем наибольшее ее снижение обеспечивает октилмеркаптан, а 2-этилгексилтиогликолят приводит к получению полиметилметакрилата с более высокой молекулярной массой 139–220 тыс. г/моль. Использование широко применяемого регулятора молекулярной массы лаурилмеркаптана приводит к снижению молекулярной массы с 121 до 95 тыс. г/моль, т.е. его эффективность близка к октилмеркаптану.

Имея представленные на рисунке 1 данные, легко провести регулирование молекулярной массы полиметилметакрилата в нужном направлении и достичь требуемого значения. Однако на практике производители часто сталкиваются с получением нестабильных значений молекулярной массы разных партий полимера, синтезированных в одинаковых рецептурных условиях.

Образующийся в процессе суспензионной полимеризации полимер по окончании синтеза выделяется фильтрацией и промывается водой. При выделении полимера удаляется и водная фаза – маточник, содержащий наряду с диспергатором мелкие частицы полимера.

На рисунке 2 представлен внешний вид высокодисперсной полимерной фракции, выделенной из маточника. Видно, что наряду с частицами неправильной формы, пленками и скоагулированными частицами в ней присутствуют шарообразные частицы правильной формы широкого диапазона размеров вплоть до 150–180 мкм.

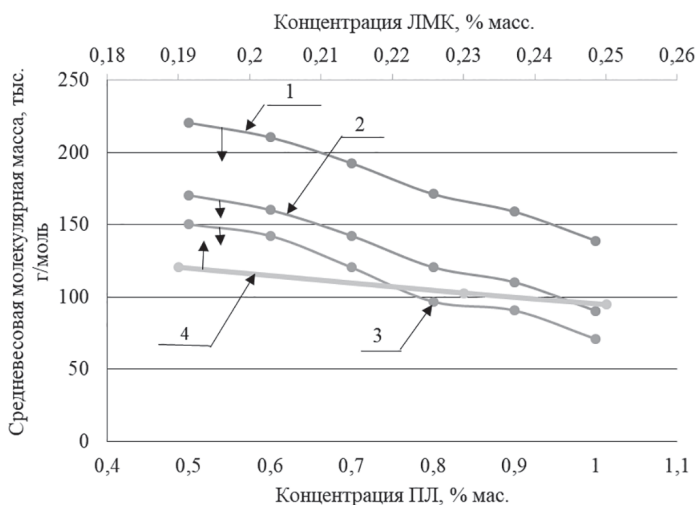


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы суспензионного ПММА от концентрации ПЛ в присутствии различных меркаптанов (1, 2, 3) (Смеркаптан = 0,3% мол.) и от концентрации ЛМК (4) (СПБ = 0,8% мас.) (1 – ЭГТГ, 2 – ЛМК:БМК (0,08:0,11 масс.ч.), 3 – ОМК, 4 – ПЛ).

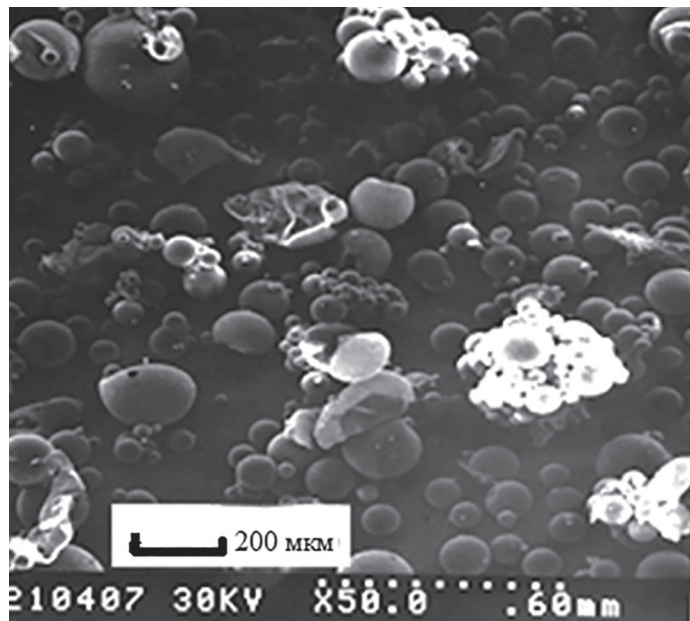


Рис. 2. Внешний вид частиц полимера фракции, выделенной из маточника. Увеличение в 50 раз.

Значения молекулярной массы ПММА из высушенного маточника оказались близки к полимеру до промывки и незначительно снижались после промывок (Таблица 1).

Таблица 1. Влияние промывки на средневесовую молекулярную массу ПММА.

№ п/п	Описание образца	M_w , тыс. г/моль	$d_{ср}$, мкм
1	Выделенный из маточника	240	30
2	До промывки	214	–
3	После промывки	205	150

В процессе промывок и последующей фильтрации происходит удаление частиц ПММА мелкого размера, в то же время наблюдается некоторое снижение молекулярной массы в отмытом более крупном полимере по сравнению с полимером до промывки и особенно выделенном из маточника. Возникла идея проанализировать молекулярную массу полиметилметакрилата в зависимости от размера его частиц.

Для большей точности разделения полимера на фракции по размеру полученная после полимеризации суспензия была центрифугирована. Выделены три группы частиц с размерами в интервалах 0,5–2 мкм, 5–180 мкм, 300–700 мкм, имеющие средний размер частиц 1 мкм, 100 мкм и 500 мкм соответственно (Таблица 2). Для каждой фракции определены молекулярные массы.

Таблица 2. Влияние гранулометрического состава полиметилметакрилата на его молекулярную массу.

Интервал размеров частиц, мкм	0,5–2,0	5–180	300–700
Средний размер частиц, мкм	1	100	500
Mw*, тыс. г/моль	1800	600	160
Средняя Mw, тыс. г/моль	420		

* – определена вискозиметрическим методом.

Оказалось, что молекулярная масса полимера, образованного в частицах со средними диаметрами 0,5–2,0 мкм, в 3 раза выше, чем образованного в частицах со средним диаметром 5–180 мкм, и на порядок больше, чем образованного в частицах со средним диаметром 300–700 мкм. Несмотря на малые объемные доли высокодисперсной фракции, ее влияние на среднюю молекулярную массу велико даже при содержании 1%.

Образование высокодисперсной фракции частиц, по всей видимости, может происходить как в результате полимеризации в микрокаплях мономера, так и в макро клубках диспергатора по механизму эмульсионной полимеризации.

Нами было изучено влияние природы диспергатора на средний размер частиц полиметилметакрилата и его молекулярную массу. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние химического строения диспергатора на свойства суспензионного полиметилметакрилата. С_{пл} = 0,7 масс.%, С_{лмк} = 0,08 масс.%, С_{бмк} = 0,17 масс.%.

№ п/п	Наименование диспергатора	M _w , тыс. г/моль	Массовая доля нелетучих веществ в маточнике, %	Средний размер частиц, мкм
1	Сополимер АМПСК-ММА	118	1,5	233
2	Сополимер МКМ	112	1,6	372
3	Реагент ВПРГ	98	0,6	560–670
4	полиАМПСК	91	0,3	600–730

Видно, что в зависимости от используемого диспергатора молекулярная масса полиметилметакрилата изменяется. ПММА с наибольшей молекулярной массой полимера был получен в присутствии сополимеров АМПСК-ММА и МКМ.

На рисунке 3 и в таблице 4 представлены коллоидно-химические свойства полимерных ПАВ.

Видно, что высокую поверхностную активность на границе водный раствор ПАВ/толуол проявляет сополимер АМПСК-ММА.

Площади, занимаемые молекулами всех исследуемых полимерных ПАВ на границе раздела фаз, невысоки и близки по своим значениям. Наибольшая толщина адсорбционных слоев на границе водный раствор полимерного ПАВ/толуол характерна для сополимера АМПСК-ММА.

Обращает на себя внимание, что повышение гидрофобности макромолекулы полимерного ПАВ, например, сополимера АМПСК за счет введения звеньев ММА, способствует увеличению его поверхностной активности и толщины адсорбционных слоев, что должно способствовать увеличению стабильности полимеризу-

ющейся системы и получению более однородного по размерам полимера. Вместе с тем, с ростом гидрофобности макромолекулы ПАВ повышается и ее способность коллоидно растворять мономер, что способствует росту высокодисперсных частиц. Так, из представленных зависимостей можно заметить, что коллоидная растворимость ММА при переходе от полиАМПСК к сополимеру АМПСК-ММА увеличивается в ~ 2 раза и сопровождается повышением молекулярной массы ПММА с 91 до 118 тыс. г/моль.

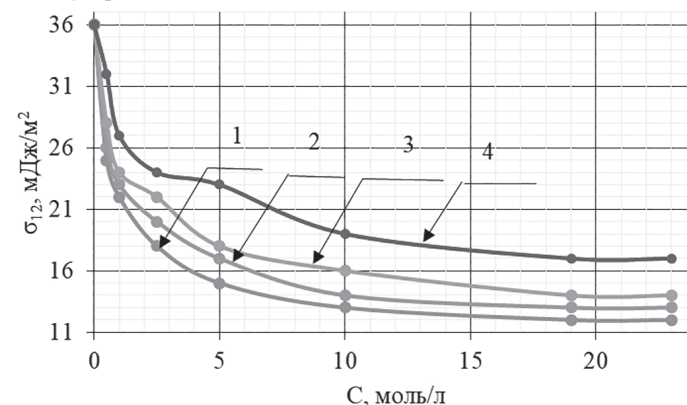


Рис. 3. Межфазное натяжение на границе водный раствор полимерный ПАВ/толуол (1 – сополимер АМПСК-ММА; 2 – МКМ, 3 – полиАМПСК, 4 – реагент ВПРГ).

Таким образом, показано, что значительное влияние на молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата оказывает наличие в нем высокодисперсной фракции. Для снижения ее содержания необходимо использовать полимерные ПАВ, уменьшающие долю частиц, образующихся при протекании эмульсионной полимеризации по механизму гомогенной нуклеации.

Литература

1. Основы технологии переработки пластмасс [Текст]/под. ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. – М.: Химия, 2004. – 598 с.
2. Лисовцев В.В. Радикальная (со)полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты в растворителях и вязкостные свойства растворов полученных (со)полимеров: Дисс. ... канд. хим. наук. г. Дзержинск Горьковской обл. 1989 г. 175 с.
3. Буканов, Е.Ф. Практикум по коллоидной химии. Поверхностные явления и адсорбцией [Текст]/ Е.Ф. Буканов., Г.А. Григорьев, Дулина О.А.; под редакцией Тугорского И.А. – М.:ИПЦ МГАТХТ, 1999.
4. Буканов, Е.Ф. Практикум по коллоидной химии. Поверхностные явления и адсорбция [Текст]/Е.Ф. Буканов, Г.А. Григорьев, О.А. Дулина; под ред. Тугорского И.А. – М.:ИПЦ МГАТХТ, 1999.
5. Зайцев, Ю.С. Изучение процесса сополимеризации винильных мономеров, инициируемого различными перекисными соединениями [Текст]/Ю.С. Зайцев, В.Д. Енальев, А.И. Юрженко // Высокомолекулярные соединения.– 1970. – № 11. – С. 2500–2507.
6. Vivaldo-Lima, E. An Updated Review on Suspension Polymerization/E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A.E. Hamielec//Ind. Eng. Chem. Res. - 1997. - 36. - P. 939–965.
7. Ballard, N. Nitroxide Mediate suspension polymerization of metacrylic monomers/Nicholas Ballard, Miren Agneirre [et al] // Chem. Eng. J. – 2017. – v. 316. – P. 665–662.

Таблица 4. Коллоидно-химические свойства полимерных ПАВ различного химического состава.

№ п/п	Наименование диспергатора	Межфазное натяжение на границе вода/толуол, мН/м (T = 24°C)	Площадь, занимаемая молекулой σ ₀ , Å ²	Толщина слоя, δ _{нм}	Критическая концентрация мицеллообразования, моль/м ³	Коллоидная растворимость ММА в 1%-ном водном растворе полимерного ПАВ, % (об.)
1	Сополимер АМПСК-ММА	11,5	16,4	22,0	1,1	1,7
2	Сополимер МКМ	11,7	17,3	20,0	1,7	1,8
3	Реагент ВПРГ	17,0	21	18,0	2,4	1,1
4	полиАМПСК	14,4	18,5	19,7	1,2	1,0