

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЛИМЕРА

© Н. Ю. Ладилова¹, Г. Л. Куликова¹, П. В. Корниенко¹,
К. В. Ширшин^{2,3}, К. К. Ширшин²

¹ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
им. акад. В. А. Каргина с опытным заводом,
606000, г. Дзержинск Нижегородской обл., территория Восточный промрайон Оргстекло, д. 63

² Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
603155, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

³ ООО «Компания Хома»,
606000, г. Дзержинск Нижегородской обл., промзона ОАО ДПО «Пластик», д. 74
E-mail: ladilova@nicp.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2023 г.

После доработки 23 октября 2023 г.

Принята к публикации 15 ноября 2023 г.

Исследовано влияние условий проведения суспензионной полимеризации метилметакрилата при стабилизации системы диспергаторами разной химической природы: поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой и $Mg(OH)_2$. Показана роль вклада химической природы диспергатора, снижающего межфазное натяжение между мономерной и водной фазами, на гранулометрический состав частиц полимера. При полимеризации метилметакрилата в присутствии нерастворимого в воде $Mg(OH)_2$ происходит снижение межфазного натяжения, что приводит к образованию высокодисперсного полимера без применения высокоскоростного диспергирования реакционной массы.

Ключевые слова: суспензионная полимеризация; метилметакрилат; диспергатор; гидроксид магния; поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота; межфазное натяжение; размер частиц полимера; полиметилметакрилат

DOI: 10.31857/S0044461823040059; EDN: OFGYVK

При производстве изделий на основе полиметилметакрилата широкое распространение приобрели быстро отверждаемые формовочные композиции [1]. Большинство технических и эксплуатационных показателей таких изделий достигается использованием высокодисперсного полиметилметакрилата, полученного суспензионным методом полимеризации метилметакрилата.

При получении суспензионного полимера с узким гранулометрическим составом и размером частиц 10–30 мкм необходимо высокоскоростное диспергирование мономера в водной фазе (часто более 10 тыс. об·мин⁻¹) в присутствии диспергаторов, что сопряжено с применением специального оборудования, имеющего высокую стоимость и огра-

ниченную надежность [2, 3]. Поэтому актуальной задачей является совершенствование процесса получения высокодисперсного полиметилметакрилата за счет подбора таких условий проведения суспензионной полимеризации метилметакрилата (природа диспергатора, скорость перемешивания), которые будут обеспечивать необходимый гранулометрический состав частиц полимера без применения на стадии синтеза высокоскоростного перемешивающего устройства.

Цель работы — исследование влияния условий проведения суспензионной полимеризации метилметакрилата на гранулометрический состав частиц полимера.

Экспериментальная часть

В работе использовали метилметакрилат с содержанием ингибитора параметоксифенола 150–200 ppm (98%+, ООО «Полихимторг»), дибензоилпероксид (96%+, ООО «ВитаХим Казань»), 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоту (95%+, ООО «25 Регион»), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (98%+, ООО «Химреактив»), NaOH (98%+, ООО «Химреактив»), лаурилсульфат натрия (98%+, ООО «Химреактив»), для получения дистиллированной воды использовали дистиллятор DZ-10L11 (Huanghua Faithful Instrument).

Полиметилметакрилат получали суспензионной полимеризацией метилметакрилата в воде в присутствии инициатора дибензоилпероксида и диспергатора. В качестве диспергатора использовали $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гомополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты и его натриевые соли. В реактор загружали рассчитанные количества дистиллированной воды и диспергатора, содержимое реактора перемешивали и начинали нагрев. При достижении 30–50°C загружали предварительно приготовленную смесь метилметакрилата с 2% инициатора и продолжали нагрев до 80°C. Массовое соотношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{метилметакрилат}] = 3:1$. Реакционную массу выдерживали 4 ч при 80°C. По окончании полимеризации полученный полимер промывали водой и сушили до ее содержания не более 0.5 мас%. Выход полиметилметакрилата составлял не менее 85 мас%.

Диспергатор поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты ($M_w = 600$ тыс. г·моль⁻¹) синтезировали методом растворной полимеризации по методике [1].

Межфазное натяжение водных растворов диспергаторов определяли методом объема капли с помощью цифрового тензиометра DVT50 (KRUSS). Внешний вид поверхности и гранулометрическое распределение частиц полиметилметакрилата по размеру определяли с помощью сканирующего микроскопа C-2500 (Hitachi).

Обсуждение результатов

Сложность синтеза однородного высокодисперсного суспензионного полимера связана с одновременным влиянием на процесс целого ряда факторов: соотношения мономерной и водной фаз, концентрации и природы диспергатора, интенсивности перемешивания и др. Устойчивость дисперсии может быть обеспечена как механическим перемешиванием, так и введением в реакционную массу диспергаторов, предотвращающих слияние капель диспергированного в

воде мономера. Как правило, в качестве диспергаторов используют две группы веществ: водорастворимые полимеры (крахмал, поливиниловый спирт, карбокси- и сульфосодержащие полимеры и некоторые другие) и нерастворимые в воде неорганические соединения (каолин, тальк, карбонаты кальция и бария, силикаты, оксиды и гидроксиды некоторых металлов) [4]. Для сравнительной оценки влияния природы диспергатора на процесс суспензионной полимеризации метилметакрилата были выбраны два диспергатора различной химической природы: поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислота и $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Известно, что при перемешивании взаимно нерастворимых жидкостей (например, метилметакрилата и воды) средний диаметр эмульсионных капель является функцией энергии, затраченной на перемешивание, и межфазного натяжения на границе дисперсной и дисперсионной фаз и рассчитывается по уравнению (1) [5]. Уменьшить размер микрокапель мономера можно либо введением добавок, значительно снижающих межфазное натяжение на границе раздела фаз, либо за счет увеличения мощности перемешивающего устройства, что приводит к интенсификации перемешивания реакционной массы. Для сравнительной оценки эмульгирующей способности выбранных диспергаторов получены изотермы межфазного натяжения на границе мономерной и водной фаз (рис. 1).

$$d = 0.13 \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{0.6} \left(\frac{N}{\rho V} \right)^{-0.4}, \quad (1)$$

где N — мощность, затрачиваемая на перемешивание (Вт); V — объем перемешиваемой среды (м³); ρ — плотность дисперсионной среды (кг·м⁻³); σ — межфазное натяжение на границе дисперсной и дисперсионной фаз (Н·м⁻¹).

Все исследованные образцы поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты независимо от степени нейтрализации лишь незначительно снижают межфазное натяжение на границе мономерной и водной фаз. Твердый коллоид — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в интервале концентраций 0–0.05% также практически не оказывает влияния на межфазное натяжение, но увеличение содержания диспергатора приводит к его существенному снижению.

Образование полиметилметакрилата с широким фракционным составом от 40 до 120 мкм в присутствии поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты в неионизованной форме обусловлено относительно компактной структурой ее макромолекул, что связано с формированием внутримолекулярных водородных связей и гидрофобными взаимодействиями (рис. 2). Частичная нейтрализация водорастворимого

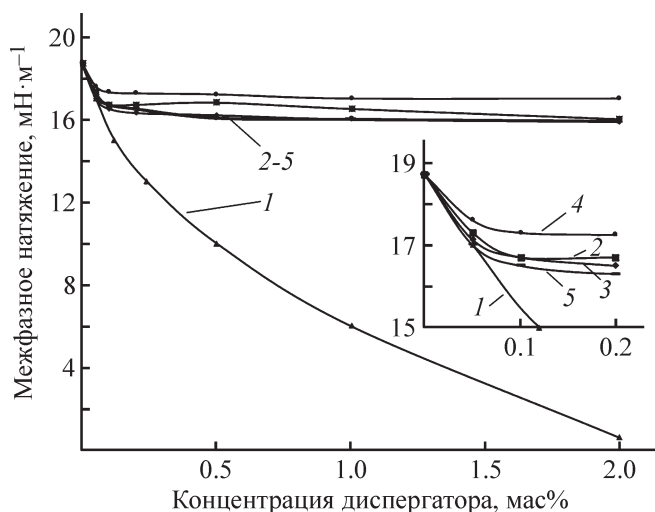


Рис. 1. Межфазное натяжение на границе раздела метилметакрилат-Н₂О в присутствии диспергаторов разной химической природы.

1 — Mg(OH)₂, 2 — поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота, 3–5 — Na-соли поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты со степенью нейтрализации 0.15 (3), 0.5 (4) и 0.7 (5).

диспергатора (степень нейтрализации 0.15, 0.5) изменяет конформацию полимерных цепей в растворе, не приводит к сужению фракционного состава полиметилметакрилата, но увеличивает долю более мелкой фракции частиц (с 30 до 50%). При степени нейтрализации поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты более 0.7 полимерные цепи становятся более жесткими, что снижает ее стабилизирующую эффективность.

Таким образом, более значимым параметром, который обеспечивает получение суспензионного полиметилметакрилата с размером частиц 10–30 мкм, является скорость перемешивания реакционной смеси, что наглядно представлено на рис. 2.

Основываясь на приведенной выше функции зависимости размера частиц от межфазного натяжения (1), можно предположить, что введение в реакционную систему Mg(OH)₂ в процессе полимеризации метилметакрилата должно привести к образованию частиц полимера меньшего размера без применения высокоскоростного механического диспергирования.

Известно, что гидрофильность частиц Mg(OH)₂ препятствует их эффективной адсорбции на поверхности капель мономера и делает невозможным его применение в качестве защитного диспергатора при длительной по времени процесса полимеризации метилметакрилата [5]. Увеличение гидрофобности твердого коллоида введением поверхностно-активного вещества, например лаурилсульфата натрия, дополнительно способствует снижению межфазного натяжения между мономером и водой (рис. 3).

Подтвердилось, что при суспензионной полимеризации метилметакрилата, стабилизированного нерастворимым в воде неорганическим диспергатором Mg(OH)₂, образование высокодисперсных полимерных частиц размером 10–30 мкм происходит за счет снижения межфазного натяжения на границе раздела мономерной и водной фаз до минимальных значений. При этом степень влияния химической природы диспергатора на изменение размера частиц по эффектив-

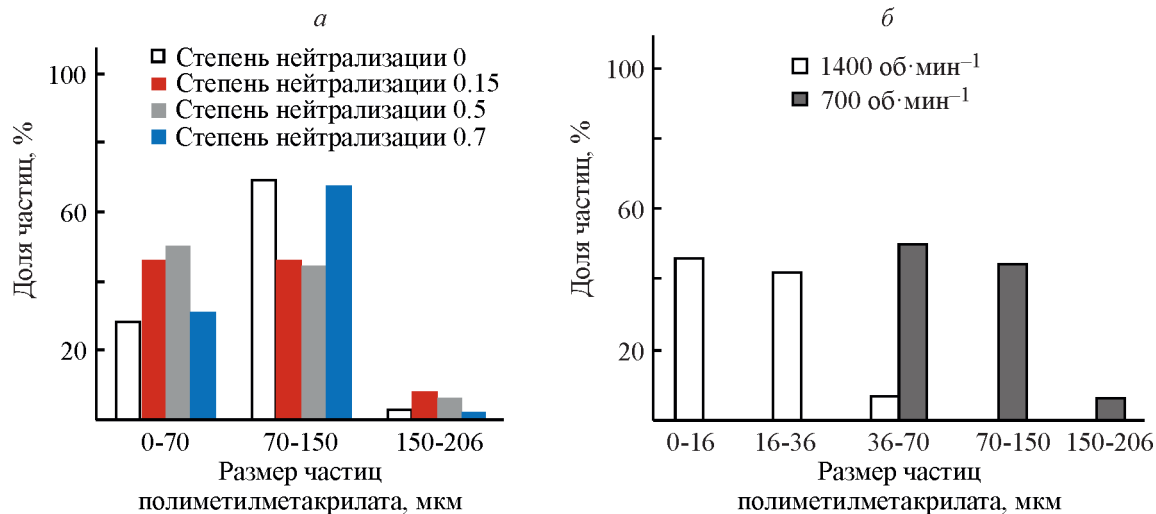


Рис. 2. Распределение по размерам частиц полиметилметакрилата, полученных суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии 0.5 мас% поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты ($M_w = 600$ тыс. г·моль⁻¹).

а — скорость перемешивающего устройства 700 об·мин⁻¹, б — степень нейтрализации диспергатора 0.5.

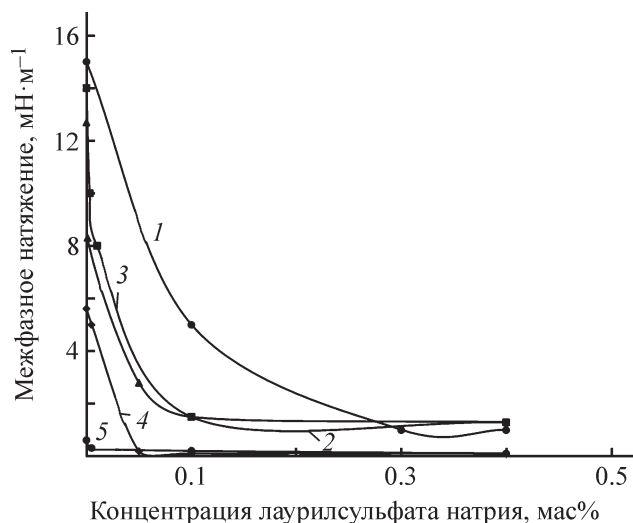


Рис. 3. Межфазное натяжение на границе раздела метилметакрилат–H₂O в присутствии Mg(OH)₂, модифицированного лаурилсульфатом натрия.

Концентрация Mg(OH)₂ (мас%): 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.5, 4 — 1.0, 5 — 2.0.

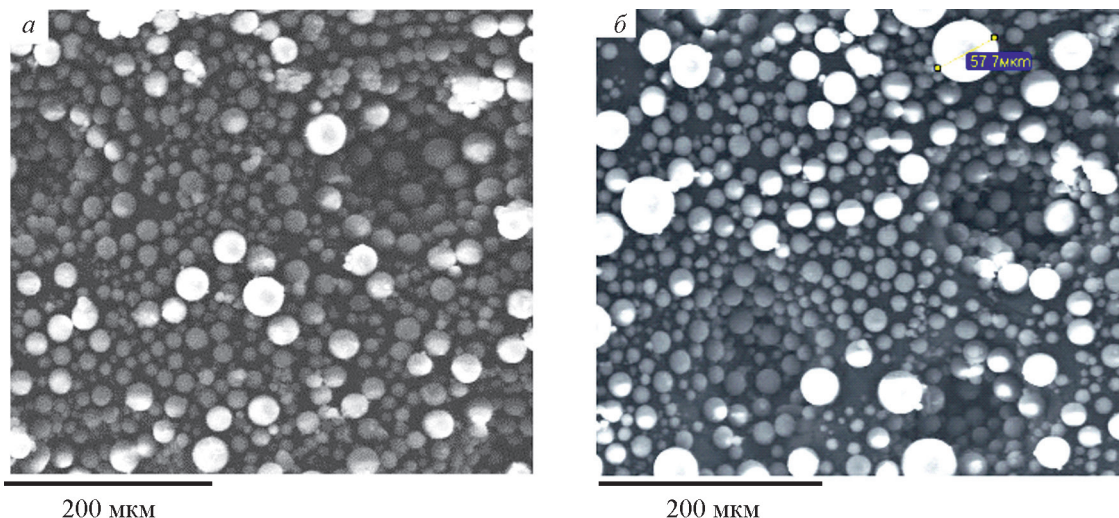
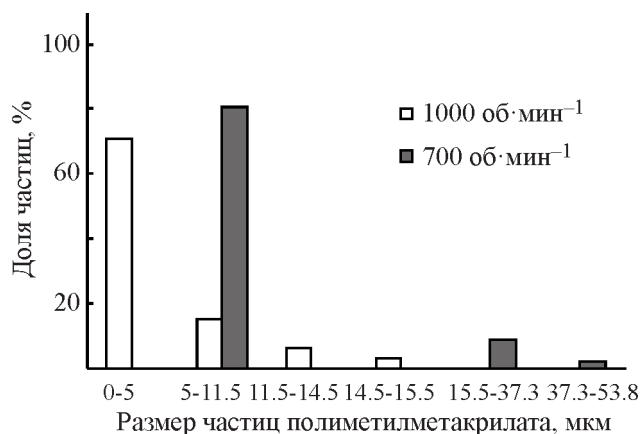


Рис. 4. Распределение по размерам частиц полиметилметакрилата, полученных суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии 0.5 мас% Mg(OH)₂, модифицированного поверхностно-активным веществом, при скорости перемешивающего устройства 1000 (а) и 700 об·мин⁻¹ (б).

ности сравнима с влиянием скорости перемешивания реакционной массы (рис. 4).

Роль снижения межфазного натяжения между мономерной и водной фазами можно оценить при сравнении гранулометрических составов полимеров, полученных при одинаковой интенсивности механического перемешивания реакционной массы, но в присутствии диспергаторов разной химической природы — водорастворимого полимера натриевой соли поли-2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты и нерастворимого в воде Mg(OH)₂. Показано, что при стабилизации метилметакрилата диспергатором, по своей химической природе снижающим межфазное натяжение на границе дисперсной и дисперсионной фаз до минимальных значений, образуется высокодисперсный полимер без применения высокоскоростного перемешивающего устройства.

Выводы

Размером частиц полиметилметакрилата, образующихся при суспензионной полимеризации метилметакрилата, можно управлять путем варьирования интенсивности перемешивания реакционной массы и химической природы диспергатора. При стабилизации мономера диспергатором, который незначительно снижает межфазное натяжение на границе дисперсной и дисперсионной фаз, гранулометрическое распределение частиц полимера по размерам будет зависеть от скорости перемешивания реакционной массы. При снижении межфазного натяжения за счет химической природы диспергатора происходит самоэмульгирование мономера, из которого в процессе полимеризации образуется высокодисперсный суспензионный полимер.

Полученные сведения позволяют выбирать необходимые условия синтеза для получения суспензионного полиметилметакрилата с определенным гранулометрическим составом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Н. Ю. Ладилова — написание текста статьи, проведение экспериментов по получению образцов полимера; Г. Л. Куликова — проведение экспериментов по получению образцов полимера и их исследование; П. В. Корниенко — постановка задач, участие в обсуждении результатов и написании текста статьи; К. К. Шишин — проведение работ по получению диспергатора; К. В. Шишин — формирование направления исследования, участие в обсуждении результатов и написании текста статьи.

Информация об авторах

Ладилова Надежда Юрьевна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2262-4823>

Куликова Галина Леонидовна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-3370-6723>

Корниенко Павел Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2296-3938>

Шишин Константин Викторович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-6260-6138>

Шишин Константин Константинович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4221-7331>

Список литературы

- [1] Холодова А. А., Куликова Г. Л., Ключин Е. С., Беспалова О. В. Синтез и исследование свойств суспензионного полиметилметакрилата для герметизирующих композиций // Клеи, герметики, технологии. 2014. № 9. С. 22–26.
<https://www.elibrary.ru/smytub>
- [2] Gonçalves O., Nogueira A., Araujo P., Machado R. Effects of operational parameters on particle size distributions in methyl methacrylate suspension polymerization // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 21. N 50. P. 9116–9122. <https://doi.org/10.1021/ie200230j>
- [3] Пат. РФ 2007144517 (опубл. 2009). Способ получения полимеров суспензионной полимеризацией со средними размерами частиц от 1 до 40 мкм, а также формовочные массы и формованные изделия, содержащие полимер, полученный суспензионной полимеризацией.
- [4] Jahanzaad F., Sajjadi S., Shahriar S., Brooks W. Comparative study of particle size in suspension polymerization and corresponding monomer — water dispersion // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. N 11. P. 4112–4119. <https://doi.org/10.1021/ie048827f>
- [5] Брагинский Л. Н. Перемешивание в жидких средах. Физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984. С. 204–206.