

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ / BRIEF COMMUNICATION

Оригинальная статья / Original article

УДК 541.64:541.124

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-144-147>

СУСПЕНЗИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ГЕЛЕ

© Д.Б. Багинов, Н.С. Шаглаева, А.С. Кудисов

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Разработан способ проведения суспензионной полимеризации стирола в дисперсионной гелевой среде. В качестве геля выбран водный раствор метилцеллюлозы. Установлена зависимость динамической вязкости растворов метилцеллюлозы от температуры. Процесс полимеризации стирола осуществляли в точке гелеобразования раствора метилцеллюлозы в течение 2 ч или 4 ч при температуре 60–80 °С. Соотношение стирола к метилцеллюлозе составляло 1 : 10. При охлаждении полимеризата твердые частицы полимера осаждаются на дно ампулы и легко отделяются. Размеры частиц полимера составляют от 0,01 до 7 мм.

Ключевые слова: стирол, полимеризация, синтез, метилцеллюлоза, конверсия стирола.

Формат цитирования: Багинов Д.Б., Шаглаева Н.С., Кудисов А.С. Суспензионная полимеризация стирола в геле // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N 1. С. 144–147. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-144-147

SUSPENSION POLYMERIZATION OF STYRENE IN A GEL MEDIUM

© D.B. Baginov, N.S. Shaglaeva, A.S. Kudisov

National Research Irkutsk State Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation

In this study, a method for the suspension polymerization of styrene in a dispersive gel medium was developed. An aqueous solution of methylcellulose was used as the gel. The dependence of the dynamic viscosity of methylcellulose solutions on temperature was established. The polymerization of styrene was carried out during 2 or 4 hours at a temperature of 60–80 °C at the gelation point of methylcellulose solutions. The ratio of styrene to methylcellulose was 1:10. When the polymer was cooled, solid polymer particles precipitated on the bottom of the vessel and could be easily separated. The particle polymer sizes varied from 0.01 to 7 mm.

Keywords: styrene, polymerization, synthesis, methylcellulose, styrene conversion

For citation: Baginov D.B., Shaglaeva N.S., Kudisov A.S. Suspension polymerization of styrene in a gel medium. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2018, vol. 8, no. 1, pp. 144–147 (in Russian) DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-144-147

ВВЕДЕНИЕ

Суспензионная полимеризация широко применяется в промышленности для получения гранульных полимеров. Полимеризация в гелевой дисперсионной среде может быть использована для получения сорбентов, микросферических частиц. Основным недостатком данного метода является возможность загрязнения полимера остатками стабилизатора.

Суспензионная полимеризация в геле предполагает разделение во времени процесса диспергирования мономерной смеси в геле и процесса полимеризации, также в методе исключена коалесценция.

Смесь мономеров с растворенным в них

инициатором полимеризации тщательно диспергирует в среде метилцеллюлозы (МЦ), которая при увеличении температуры желатинизации выше 35–56 °С образует мутный, гетерогенный, умеренно плотный гель, удерживающий капли мономерной смеси.

Целью данной работы является разработка способа проведения суспензионной полимеризации стирола в дисперсионной среде термообратимых гелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве примесей в стироле присутствуют этилбензол, альдегиды, следы воды, ингибиторы и при длительном хранении – пере-

киси и полимер. Для очистки от альдегидов технический стирол несколько раз промывают 5% раствором NaHSO_3 , а для очистки от ингибиторов – 10% раствором NaOH . Затем мономер промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Промытый стирол сушат безводными сульфатами кальция или магния, либо хлористым кальцием. Высушенный стирол перегоняли в вакууме при температуре не выше 70°C , так как при перегонке при нормальном давлении стирол, из-за высокой температуры кипения, полимеризуется.

В качестве дисперсионной среды нами исследовался 1–3% водный раствор МЦ.

Для подготовки водного 3% раствора МЦ в стакан на 800 мл помещали навеску МЦ 15 г и давали ей набухнуть в 100 г воды в течение 4 ч. После набухания добавляли 400 мл воды. Полученный раствор разбавляли в 4 раза холодной водой. Для очистки раствор фильтровали через 6-слойную марлю, т.к. поры забиваются, то периодически промывают холодной водой для лучшей фильтрации. Отфильтрованный раствор вводили в осадитель, МЦ осаждали в горячем насыщенном растворе NaCl . Осадок отфильтровывали на сите № 0063 и промывали горячей водой от соли. Отфильтрованный осадок высушивали до постоянного веса и из него готовили 3% раствор МЦ для синтеза полимеризацией в геле.

Суспензионная полимеризация стирола в геле метилцеллюлозы. В плоскодонную колбу объемом 500 мл с шлифованной пробкой помещают 100 мл водного 3%-го раствора МЦ и встряхивают в течение 10 мин. для предотвращения тиксотропного эффекта. Суспензионную полимеризацию в геле осуществляют путем диспергирования мономерной смеси в водном растворе МЦ при температуре $292\text{--}298\text{ K}$ ($19\text{--}25^\circ\text{C}$). Мономерную смесь (10 мл стирола (Ст), 1% инициатора) медленно прикапывают из капельной воронки в тщательно встряхиваемый на приборе водный раствор МЦ в течение 30–60 мин. После чего встряхивают еще 10 мин для усреднения капель. Благодаря внесению мономерной смеси по каплям из капельной воронки и встряхиванию, происходит равномерное распределение смеси, и образование однородных капель, равномерных по размеру и идеально сферических по форме гранул. Ампула со смесью термостатируется на водяной бане в течение 2–4 ч при температуре $60\text{--}(80)^\circ\text{C}$. При этом образуется гель МЦ с включенными каплями мономера. После проведения реакции полимеризат охлаждают и помещают в стакан с холодной водой $10\text{--}15^\circ\text{C}$ не менее 400 мл и тщательно перемешивают. Таким образом, она охлаждается ниже температуры желатинизации, при этом гель МЦ разрушается, и твердые

частицы полимера осаждаются на дно. Время расслоения дисперсионной системы составляет для капель $5\text{--}35\text{ мкм}$ не менее 4 ч. Отделившийся водный раствор декантируют от осадка. Для очистки от примесей осадок заливают холодной водой и декантируют. Процедуру повторяют до отделения МЦ. Проверка полноты отделения МЦ по отсутствию в осадке волокон МЦ. По окончании отмывки полимер отфильтровывают на сите. Отфильтрованный осадок промывают дистиллированной водой, изопропиловым спиртом и высушивают. Определяют выход полимера и размер сферических частиц под микроскопом. Размеры частиц полистирола определяли на электронном микроскопе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе впервые показана принципиальная возможность проведения радикальной полимеризации стирола в гелевой дисперсионной среде (таблица).

Суть метода суспензионной полимеризации стирола в дисперсионной гелевой среде заключается в следующем: стирол, с растворенным в них инициатором полимеризации, при интенсивном перемешивании распределяется в дисперсионной среде геля МЦ в виде мелких капель. При нагревании из раствора МЦ образуется умеренно плотный гель, в котором каждая капля стирола полимеризуется в условиях интенсивного теплоотвода через дисперсионную среду. После проведения реакции реакционную массу охлаждают ниже температуры желатинизации до $25\text{--}54^\circ\text{C}$ (при этом гель плавится), вязкость раствора МЦ уменьшается, гранулы полистирола осаждаются на дно и затем легко отделяются от дисперсионной среды.

Установлено, что гелеобразование раствора МЦ начинается при 40°C , и, поскольку этот процесс не моментальный, а достаточно длительный, во время проведения реакции полимеризации окончательное образование геля начинается при 50°C и выше, о чем свидетельствует резкое повышение значения вязкости системы. При полимеризации в геле необходимо, чтобы происходила стабилизация мономерных капель, поэтому высокая вязкость геля лучше способствует этому. Поскольку процесс полимеризации стирола протекает при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$, то установлено, что при этих значениях температуры вязкость раствора МЦ имеет максимальное значение. Это означает, что процесс полимеризации следует проводить при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$ (см. таблицу). После окончания реакции полимеризат охлаждают ниже температуры гелеобразования, при этом гель МЦ разрушается, и твердые частицы полимера осаждаются на дно ампулы. Размеры частиц полимера составляют от 0,01 до 7 мм.

Режимы проведения экспериментов по полимеризации*
Conditions of polymerization experiments

№ опы-та	Кон-цен-тра-ция МЦ в воде, %	Концен-трация и тип ини-циатора в моно-мере, %	Соотно-шение m(Ст) – m(МЦ)	Амплитуда вращения ла-бораторного встряхивателя	Частота встряхи-вания, об/мин	Время при-капывания, мин	Время по-лимериза-ции, ч	Т _{ре-акции} , °С
1	3	1 (ПБ)	1:10	6	250–300	30	4	80
2	3	1 (ПБ)	1:10	6	200–250	30	2	80
3р*	3	3 (ПБ)	1:10	5	250	50	4	60
4	3	3 (ДАК)	1:10	6	300	50	4	60
5	3	3 (ПБ)	1:8	8	300	50	4	60

*Обозначения: р – расслоение реакционной смеси после прикапывания мономера во встряхиваемый раствор МЦ; м – в опытах использовалась механическая рамочная мешалка вместо встряхивателя на стадии прикапывания смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный ранее способ радикальной полимеризации в гелевой дисперсионной среде распространен на получение стирола.

Исследовано влияние различной концентрации растворов метилцеллюлозы на точку ге-

лообразования. Установлена зависимость динамической вязкости растворов метилцеллюлозы от температуры.

При проведении полимеризации стирола в 3% растворе метилцеллюлозы при температуре 60–80 °С размеры частиц полимера составляют от 0,01 до 7 мм.

Приведенные в статье результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 4.5867.2017/8.9.

The results given in the article were obtained in the framework of the state task of the Ministry of education and science of Russia no. 4.5867.2017/8.9.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 297 с.
2. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. 256 с.
3. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 232 с.
4. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
5. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2005. 222 с.
6. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И. Полистирол: физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975. 288 с.

7. Tagер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
8. Hsu C.H., Peacock P.M., Flippen R.B., Manohar S.K., MacDiarmid A.G. The molecular weight of polyaniline by light-scattering and gel-permeation chromatography. Synthetic Metals, 1993. Vol. 60. P. 233 –237.
9. Koyureн O., Chunsheng D., Ning P., Bayram G. Preparation and Comparison of Two Electrodes for Supercapacitors: Pani/CNT/Ni and Pani/Alizarin treated Nickel //Journal of Applied Polymer Science. 2009. Vol. 113. P. 1070 –1081.
10. Schorr P.A., Kwan T.C.B., Kilbey II S.M., Shaqfeh E.S.G., Tirrell M. Shear Forces between Tethered Polymer Chains as a Function of Compression, Sliding Velocity, and Solvent Quality // Macromolecules. 2003. Vol. 36. N 2. P. 389–398.

REFERENCES

1. Petropavlovskii G.A. *Gidrofil'nye chastichno zameshchennye efiry tsellyulozy i ikh modifikatsiya putem khimicheskogo sshivaniya* [The hydrophilic partially replaced air of cellulose and their modification by chemical cross-linking]. Leningrad: Nauka Publ., 1988, 297 p.
2. Papkov S.P. *Studneobraznoe sostoyanie*

- polimerov [Gelatinous condition of polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1974, 256 p.
3. Papkov S.P., Fainberg E.Z. *Vzaimodeistvie tsellyulozy i tsellyuloznykh materialov s vodoi* [Interaction of cellulose and cellulose materials with water]. Moscow: Khimiya Publ., 1976, 232 p.

4. Godovskii Yu.K. *Teplofizicheskie metody is-sledovaniya polimerov* [Thermal methods of investigation of polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1976, 216 p.

5. Semchikov Yu.D. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High-molecular compounds]. Moscow: Akademiya Publ., 2005, 222 p.

6. Malkin A.Ya., Vol'fson S.A., Kuleznev V.N., Faidel' G.I. *Polistirol: fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya i pererabotki* [Polystyrene: physical and chemical bases of reception and processing]. Moscow: Khimiya Publ., 1975, 288 p.

7. Tager A.A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1978, 544 p.

8. Hsu C.H., Peacock P.M., Flippen R.B., Manohar S.K., MacDiarmid A.G. The molecular weight of polyaniline by light-scattering and gel-permeation chromatography. *Synthetic Metals*. 1993, vol. 60, pp. 233–237.

9. Koyure O., Chunsheng D., Ning P., Bayram G. Preparation and Comparison of Two Electrodes for Supercapacitors: Pani/CNT/Ni and Pani/Alizarin treated Nickel. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, vol. 113, pp. 1070–1081.

10. Schorr P.A., Kwan T.C.B., Kilbey II S.M., Shaqfeh E.S.G., Tirrell M. Shear Forces between Tethered Polymer Chains as a Function of Compression, Sliding Velocity, and Solvent Quality. *Macromolecules*. 2003, vol. 36, no. 2, pp. 389–398.

Критерии авторства

Багинов Д.Б., Шаглаева Н.С., Кудисов А.С. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Багинов Д.Б., Шаглаева Н.С., Кудисов А.С. имеют на статью авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Денис Б. Багинов

Иркутский национальный исследовательский технический университет
Аспирант
baginov.denis@mail.ru

Нина С. Шаглаева

Иркутский национальный исследовательский технический университет
Д.х.н., профессор
ShaglaevaNS@yandex.ru

Александр С. Кудисов

Иркутский национальный исследовательский технический университет
Аспирант
sanyakudisov@mail.ru

Поступила 02.06.2017

Contribution

Baginov D.B., Shaglaeva N.S., Kudisov A.S. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Baginov D.B., Shaglaeva N.S., Kudisov A.S. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHORS' INDEX

Affiliations

Denis B. Baginov

National Research Irkutsk State Technical University
Postgraduate Student
baginov.denis@mail.ru

Nina S. Shaglaeva

National Research Irkutsk State Technical University
Doctor of Chemistry, Professor
ShaglaevaNS@yandex.ru

Alexander S. Kudisov

National Research Irkutsk State Technical University
Postgraduate Student
sanyakudisov@mail.ru

Received 02 June 2017