

甲基丙烯酸甲酯悬浮聚合实验教学的改进

王 俏*, 魏清渤, 宋延卫

(延安大学化学与化工学院, 延安 716000)

摘要:选用氢氧化镁为分散剂, 甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体, 进行悬浮聚合反应, 研究了分散剂用量、引发剂用量、水和单体比、搅拌速度、反应温度及反应时间对聚合物珠粒大小、均匀程度和产率的影响。结果表明:与目前高分子实验教材普遍选用的以聚乙烯醇(PVA)为分散剂的悬浮聚合反应相比, 以氢氧化镁为分散剂, 具有操作简单、聚合时间短、体系稳定性高等优点, 可代替原有的悬浮聚合反应实验, 作为高分子化学实验的教学课程内容。

关键词:甲基丙烯酸甲酯; 悬浮聚合实验; 改进; 实验教学

悬浮聚合作为实施自由基聚合反应的重要方法, 是高校高分子化学实验部分的经典基础实验之一。在目前的实验教材中, 悬浮聚合的内容均以甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯作为聚合单体, 以聚乙烯醇为分散剂^[1~3], 其存在的主要问题有(1)聚乙烯醇需要高温溶解后, 再加入到聚合体系中起分散剂的作用, 但溶解PVA时, 如果方法不当则不利于其溶解, 制得的分散剂分散效果差或起不到分散剂的作用, 导致实验失败, 降低实验成功率, 因此需要在实验前做大量细致的准备工作;(2)作为学生实验以PVA为分散剂的聚合反应时间比较长;(3)以PVA为分散剂聚合反应后半段呈混浊状态不便观察, 影响学生的实验积极性。因此, 本文以改进学生实验为目的, 尝试选择氢氧化镁作为分散剂, 甲基丙烯酸甲酯作为单体进行悬浮聚合反应, 考察了分散剂用量、反应温度、反应时间、引发剂用量、水与单体比对悬浮聚合的影响, 优化了反应条件, 此实验在延安大学化学与化工学院的学生实验中获得了成功。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

甲基丙烯酸甲酯(AP)天津市福晨化学试剂厂(经5%的NaOH溶液洗涤数次, 蒸馏水洗至中性, 无水硫酸钠干燥备用); 无水硫酸钠((AP)天津市福晨化学试剂厂; 氢氧化钠(AP)天津市科密欧化学试剂有限责任公司; 氯化镁(AP)天津市科密欧化学试剂有限责任公司; 过氧化二苯甲酰(CP)上海中立化工厂; 试验中所用水均为蒸馏水。

1.2 仪器与设备

T-214 电子分析天平(杭州汇尔仪器设备有限公司); JJ-1 电动搅拌器(常州市金坛高科仪器厂); 智能控温电热套(北京中兴伟业仪器有限公司)。

1.3 实验过程

以智能控温电热套加热水浴, 在装有回流冷凝器、机械搅拌器的250mL三口烧瓶中, 依次加入一定量蒸馏水和一定量氯化镁(1mol/L)和氢氧化钠(1mol/L)溶液。连接冷凝水, 启动搅拌器, 升温至70℃, 搅拌反应5~10min后, 加入预先溶有引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)的甲基丙烯酸甲酯单体, 调节并保持一定的搅拌速度使单体分散为合适大小的油珠, 然后升高温度至一定温度进行聚合反应。反应一定时间后, 观察聚合物珠粒是否下沉, 若大多都已下沉, 用吸管吸取少量反应液于装有冷水的小烧杯中, 检查珠

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.03.010

收稿:2019-02-22; 修回:2019-10-19;

* 通讯联系人:王俏(1964-), 女, 陕西榆林人, 硕士, 教授, 主要研究方向有机合成和高分子合成。Tel:13892165186, E-mail:qiaowang9981@163.com.

粒是否发硬。如果珠粒变硬继续反应 10 分钟后停止反应。冷却后将产物倒入冷水中,洗去残余物,抽滤后将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)珠粒自然晾干至恒重,称重计算产率(产率=聚合物实际质量/单位质量×100%),并观察珠子形态和大小分布。

1.4 实验原理^[4]

悬浮聚合是通过激烈的机械搅拌使含有引发剂的单体分散到与单体互不相溶的介质中的聚合反应。由于大多数烯类单体只微溶于水或几乎不溶于水,悬浮聚合通常都以水为介质。聚合体系主要由单体、水、引发剂、分散剂四种组份组成。本实验以甲基丙烯酸甲酯作为单体,选择氢氧化镁为悬浮聚合反应的稳定剂,可以形成稳定的悬浮液。在引发剂过氧化二苯甲酰作用下,甲基丙烯酸甲酯发生自由基聚合反应,形成聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)珠粒,根据实验条件可获得不同粒径的珠状产品。

2 结果与讨论

2.1 分散剂对聚合的影响

实验用氢氧化镁采用氯化镁(1mol/mL)和氢氧化钠(1mol/mL)溶液配制而成。实验条件:甲基丙烯酸甲酯 12mL、引发剂 0.35g、V(水):V(MMA)=6:1、聚合反应温度 78℃、搅拌速度 300r/min,分散剂用量对聚合的影响见表 1。

表 1 分散剂对聚合的影响
Table 1 Effect of dispersants on polymerization

MgCl ₂ /mL	NaOH/mL	颗粒大小及分布	反应时间/min	收率/%
2.0	4.0	粘结成块	~	~
3.0	6.0	1~3mm 不均	80	83.0
3.5	7.0	1~2mm 均匀	80	84.8
4.0	8.0	1~2 mm 均匀	80	85.6
4.5	9.0	0.4~1 mm 均匀	80	85.5

由表 1 可见,随着分散剂用量的增加聚合物的产率有所提高,而聚合物珠粒的粒径却变小。当分散剂用量比较少时,悬浮聚合体系的稳定性变差,出现聚合粒子粘结的现象。这是因为,当分散剂用量增加时,包裹在单体液滴外层的氢氧化镁粒子增多,阻碍了单体液滴间的凝聚,保证了悬浮聚合体系的稳定。综合考虑,选择 NaOH(1mol/L)8.0mL、MgCl₂(1mol/L)4.0mL 为宜。

2.2 水与单体比对聚合的影响

定量反应条件 2.1,采用 NaOH(1mol/L)8.0mL、MgCl₂(1mol/L)4.0mL,水和单体的体积比对聚合反应的影响见表 2。

表 2 水和单体比对聚合的影响
Table 2 Effect of volume ratio water-monomer on polymerization

V(水)/V(MMA)	颗粒大小及分布	反应时间/min	收率/%
6.0:1	1~2 mm 均匀	80	85.6
5.0:1	1~2mm 均匀	60	86.5
4.0:1	1~2mm 不均	50	87.1
3.0:1	部分粘结	~	~

由表 2 可见,水与单体体积比太低时,单体液滴碰撞机率增加,聚合体系的稳定性变差,易导致聚合失控结块。另外,随着水与单体体积比的降低聚合反应时间也明显缩短。当 V(水):V(MMA)=5:1

时,所得聚合物珠粒较均匀且粒径适中,聚合反应时间也较短。

2.3 温度对聚合的影响

水与单体的比 5 : 1,其它实验条件如 2. 2,聚合反应温度对聚合反应的影响见表 3。

表 3 反应温度对聚合的影响
Table 3 Effect of reaction temperature on polymerization

反应温度/℃	颗粒大小及分布	反应时间/min	收率/%
76	1~2mm 不匀	90	85. 0
78	1~2mm 均匀	60	86. 5
80	1~2mm 均匀	30	87. 2
81	部分粘结	30	86. 5

由表 3 可见,聚合温度对聚合产物的产率和反应时间有明显的影响,温度越高,聚合反应时间越短,聚合物的产率越高。这是因为在相对高的温度下,引发剂分解速率较快,温度太低会导致部分聚合物相对分子质量过大造成分布不均^[5,6]。当反应温度 81℃时,出现聚合物珠粒粘结的现象,易导致实验失败,而聚合温度为 80℃时,所得聚合物珠粒大小适中,粒径分布较均匀,反应时间短,收率较高,综合考虑,聚合温度选 80℃为宜。

2.4 引发剂用量对聚合反应的影响

定量反应条件 2. 3,聚合反应温度 80℃,引发剂用量对聚合反应的影响见表 4。

表 4 引发剂用量对聚合反应的影响
Table 4 Effect of dosage of initiator on polymerization

BPO/g	颗粒大小及分布	反应时间/min	收率/%
0. 25	1~2mm 均匀	42	84. 0
0. 35	1~2mm 均匀	30	87. 2
0. 45	1~2mm 均匀	30	87. 5
0. 55	1~2mm 均匀	30	87. 6

由表 4 可知,随着 BPO 用量的增加,产率稍有增加,反应时间缩短。但 BPO 用量对聚合物粒径的影响不太明显,综合考虑引发剂用量选 0. 35g 为宜。

2.5 反应时间对聚合反应的影响

反应条件: 甲基丙烯酸甲酯 12mL、引发剂 BPO 0. 35g、水与单体比 5 : 1、搅拌速度 300r/min、NaOH 为 8. 0mL、MgCl₂ 为 4. 0 mL、反应温度 80℃,反应时间对聚合的影响见表 5。

表 5 反应时间对聚合的影响
Table 5 Effect of reaction time on polymerization

反应时间/min	颗粒大小及分布	收率/%
20	粘结严重	~
25	少量粘结	83. 3
30	1~2mm 均匀	87. 2
40	1~2mm 均匀	87. 7

由表 5 可知,悬浮聚合随着反应时间的延长,单体转化率增加,聚合物产率提高,产物珠粒更加均匀。当聚合时间低于 30min 时,易发生粘结,得到的产物形状不规则。这说明此时终止聚合,未反应的单体和

聚合物处于互溶状态,突然受冷时呈现不规则的珠粒^[7,8]。反应时间在 30min 以上时,聚合物产率和粒径基本维持在恒定值,这说明在反应时间达到 30min 后,多数单体已经由液滴形式转变为聚合物的珠粒,并且珠粒已变硬,反应时间再延长,粒径不再变化。所以,合适的反应时间为 30min。

2.6 搅拌速度对聚合的影响

搅拌速度对产率影响不大,但是对产品外观和实验的成败有很大影响。当搅拌速度低于 200r/min 时,聚合物珠粒较大,容易黏结成块,导致实验成功率降低;搅拌速率和搅拌桨形状是影响聚合物珠粒大小的主要因素^[9~11],同一类型搅拌棒搅拌速率越高聚合物珠粒越小;双叶片聚四氟乙烯搅拌棒的搅拌强度大于单叶片玻璃搅拌棒,同一搅拌速率下双叶片聚四氟乙烯搅拌棒比单叶片的玻璃搅拌棒所得聚合物珠粒要小;另外,单叶片桨式玻璃搅拌棒,搅拌桨叶片的长度、宽度及弯曲的角度对搅拌强度都有明显的影响。一般在单体加入后,由慢到快小心调节搅拌速度,注意观察单体液滴大小,当液滴大小符合要求后,开始加热,并保持搅拌速度的恒定。本文使用自制单叶片桨式玻璃搅拌棒,搅拌速度为 300r/min 时,可以得到粒径适中并且分布较均匀的聚合物珠粒。

2.7 优化条件下聚合物珠粒的形貌及粒径分布

根据以上实验数据,选择 NaOH(1mol/L)8.0mL、MgCl₂(1mol/L)4.0mL、甲基丙烯酸甲酯 12mL、引发剂 0.35g、反应温度 80℃、搅拌速度 300r/min、水与单体的比 5:1 的工艺条件下,制得的聚合物珠粒的形貌如图 1。由图 1 可见,以氢氧化镁为分散剂制得的聚甲基丙烯酸甲酯珠粒透明度较高,粒径为 1~2mm。

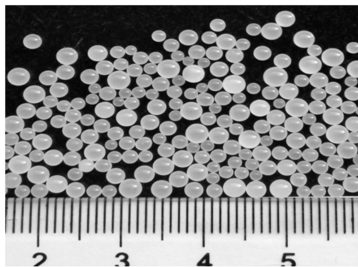


图 1 聚合物粒子的形貌图

Figure 1 Morphology of polymer particles

3 结论

以甲基丙烯酸甲酯为反应单体,氢氧化镁为分散剂的悬浮聚合实验,与通常采用的以聚乙烯醇为分散剂的实验相比,有如下优点:(1)操作简单,聚合时间短,成功率高达 100%;(2)省去了以聚乙烯醇为分散剂需要在高温下溶解,减少了能耗,减轻了实验准备工作,减轻了有机试剂对环境和人体的危害;(3)以氢氧化镁为分散剂悬浮聚合全程溶液半透明内部聚合物珠粒清晰可见,增强了学生对实验的实物感,给学生带来视觉上的愉悦感,使学生切身感受到实验的神奇,并对悬浮聚合实验有了更进一步的理解。通过延安大学化工学院两个年级的学生实验,获得了满意的结果,说明改进后的实验方案适合学生实验,可以作为“高分子化学实验”的内容。另外,以氢氧化镁为分散剂制得的聚甲基丙烯酸甲酯珠粒均匀性还不够理想,今后需进一步优化。

参考文献:

- [1] 张兴英,李齐方. 高分子科学实验. 2 版. 北京:化学工业出版社,2007:86~89.
- [2] 何卫东. 高分子化学实验. 合肥:中国科学技术大学出版社,2004:37.
- [3] 梁辉,庐江. 高分子化学实验. 北京:化学工业出版社,2004:47~49.
- [4] 潘祖仁. 高分子化学. 3 版. 北京:化学工业出版社,2003:106~110.

- [5] 杜海燕,张军华. 化学学报,2009,67(7):665~670.
- [6] 尚成新,张国强,尹春慧. 化学研究与应用,2015,27(9):1312~1316.
- [7] 尚成新,刘文献. 化学研究与应用,2018,30(7):1152~1157.
- [8] 黄四平,于占江. 咸阳师范学院学报,2013,28(2):17~22.
- [9] 李君,董丙祥,刘正平等. 高分子材料科学与工程,2010, 26(3):172~174.
- [10] 潘祖仁,翁志学. 悬浮聚合. 北京:化学工业出版社,2003:173~178.
- [11] 夏炎. 高分子科学简明教程. 北京:科学出版社,1998:74~76.

Improvement on the Experimental Teaching of Methacrylate Suspension Polymerization

WANG Qiao^{*}, WEI Qing-bo, SONG Yan-wei

(College of Chemistry and Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: Magnesium hydroxide was selected as the dispersant, Methacrylate was chosen as polymerization monomer for suspension polymerization. The effects of dispersants dosage, initiators, water and monomer ratio, stirring speed, reaction temperature and reaction time on polymerization were studied. The experimental results show that the improved method has much more advantages compared with the suspension polymerization of polyvinyl alcohol(PVA) as dispersant in polymer experiment materials, such as easy to operate, the reaction time is less, the stability of the system is high. The good effect indicates that the improved experimental design can be used as the content of "polymer chemistry experiment for undergraduate students".

Key words: Methacrylate; Suspension polymerization; Improvement; Experimental teaching