УДК 54-41

ИНИЦИИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

[1]Хамзин И.Р., [1]Сайтмуратов П.С., [1]Исламутдинова А.А., [1]Нафикова Р.Ф., [2]Иванов А.Н., [3]Гаскарова И.И.

[1]ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал, Стерлитамак, e-mail: ildardinho@yandex.ru;

[2]ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», филиал, Стерлитамак, e-mail: sanekclubstr@mail.ru;

[3]ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, e-mail: iln-ra@mail.ru

Целью работы является подбор инициирующей системы, позволяющей увеличить скорость реакции полимеризации винилхлорида, а также изучение кинетики процесса. В результате литературной проработки подобрана оптимальная и эффективная инициирующая система на основе ди-2-этилгексилпероксидикарбоната и соинициатора персульфата калия. Персульфат калия взаимодействует с пероксидикарбонатом с образованием промежуточного соединения, в результате чего повышается инициирующая способность и достигается увеличение скорости процесса полимеризации винилхлорида. Изучена кинетика реакции полимеризации при применении в качестве инициатора ди-2-этилгексилпероксидикарбоната и его смеси с персульфатом калия. Были проведены лабораторные испытания, по результатам которых время процесса сокращается с 7,0 до 6,5 часов, а выход поливинилхлорида повышается с 85,0 до 91,0%. Исследована зависимость времени процесса от концентрации водорастворимого соинициатора персульфата калия. По результатам экономических расчетов выявлено улучшение технико-экономических показателей процесса полимеризации, что свидетельствует об экономической эффективности применения двухкомпонентной инициирующей системы.

Ключевые слова: поливинилхлорид, инициатор, персульфат калия, пероксидикарбонат, суспензионная полимеризация

THE INITIATING SYSTEM FOR THE POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE

[1]Khamzin I.R., [1]Saytmuratov P.S., [1]Islamutdinova A.A., [1]Nafikova R.F., [2]Ivanov A.N., [3]Gaskarova I.I.

[1]FSBEI HE «Ufa State Petroleum Technological University», branch, Sterlitamak, e-mail: ildardinho@yandex.ru;

[2]FSBEI HE «Bashkir State University», branch, Sterlitamak, e-mail: sanekclubstr@mail.ru;

[3]FSBEI HE Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: iln-ra@mail.ru

The aim of this work is the selection of initiating system, which allows to increase the reaction rate of polymerization of vinyl chloride, the study of the kinetics of the process. As a result of literary study, was selected the optimum and efficient initiating system based on di-2-ethylhexylcarbonate and are co-initiator of potassium persulfate. Potassium persulfate interacts with the peroxydicarbonate to form an intermediate compound, resulting in increased ability of initiating polymerization, and achieved an increase in the reaction rate of vinyl chloride. Examined the kinetics of polymerization reaction in the application as the initiator, di-2-ethylhexylcarbonate and its mixture with potassium persulfate. Laboratory tests were conducted, the results of which the process time is reduced from 7,0 to 6,5 hours, and the yield of PVC increased from 85,0 to 91,0%. The dependence of the time of the process of the concentration of water-soluble co-initiator of potassium persulfate. As a result of economic calculations showed improvement in technical and economic parameters of the polymerization process, which indicates that the economic efficiency of the two-component initiator system.

Keywords: polyvinyl chloride, the initiator, potassium persulfate, peroxydicarbonate, suspension polymerization

Поливинилхлорид (ПВХ) – термопластичный полимер, получаемый из винилхлорида. Это наиболее распространённый и универсальный полимер, который входит в мировые лидеры по потреблению среди полимерных материалов. Поливинилхлорид (ПВХ) является наиболее востребованным крупнотоннажным полимером. Производится в основном суспензионным методом. В настоящее время отечественные производители суспензионного ПВХ не в полной мере удовлетворяют потребности рынка и закупают его за рубежом [1]. В этой связи повышение производительности существующих установок получения суспензионного ПВХ является важной и актуальной задачей [2].

Для инициирования реакции полимеризации применяют специальные вещества, при распаде которых образуются радикалы, зарождающие цепь. В процессе полимеризации ПВХ растет концентрация полимера, возрастает вязкость системы, вследствие чего уменьшается подвижность макрорадикалов в системе, что приводит к уменьшению скорости обрыва растущей

цепи. В результате этого происходит самопроизвольное увеличение скорости реакции («гель-эффект»), а также усиливается тепловыделение. Данный эффект оказывает отрицательное влияние на процесс, так как он приводит к расширению молекулярно-массового распределения.

Для того чтобы избежать таких негативных явлений, необходимо поддерживать постоянную температуру процесса, обеспечить оптимальный теплосъем, сохранять постоянной скорость полимеризации до конца процесса. Это возможно достичь при использовании системы инициаторов, которые обеспечивают генерирование свободных радикалов и поддерживают их на необходимом уровне в течение всего процесса.

В производстве суспензионного ПВХ в качестве инициаторов используют различные мономерорастворимые пероксидные соединения: пероксиды алифатических кетонов, диацилпероксиды, персульфаты щелочных металлов, пероксиэфиры и другие.

Многообразие применяемых инициаторов вызвано тем, что применение каждого из них позволяет получать полимер с различной молекулярной массой с сохранением оптимальных условий работы реакторов.

Наиболее широкое распространение в качестве эффективных инициаторов суспензионной полимеризации винилхлорида нашли пероксидикарбонаты, такие как дибутил-, диизопропил-, дицетилперокси-дикарбонаты. Их применение позволяет сократить время процесса, улучшить теплосъем. Однако применение индивидуальных пероксидикарбонатов не всегда обеспечивает оптимальные условия полимеризации; последнее обусловлено, прежде всего, характером неравномерного тепловыделения в процессе полимеризации [3]. Также наблюдается неоднородность частиц ПВХ по структуре, что проявляется в виде дефектов структуры («рыбий глаз», стекловидные точки).

В последнее время в качестве инициаторов широкое применение получили смеси двух и более различных по строению и активности пероксидов, например лаурилпероксид и пероксидикарбонат. Смесь нескольких инициаторов позволяет сократить длительность процесса за счет выравнивания скорости полимеризации, однако данный подход не позволяет получить полимер с однородной структурой.

При синтезе поливинилхлорида также важна природа инициатора и его концентрация, способ ввода в реагирующую систему. Например, применение ступенчатого температурного режима, заключающегося в поддержании повышенной температуры процесса, которая выше на 8–12 °С начальной температуры полимеризации, в течение 60 минут после начала падения давления в автоклаве позволяет сократить длительность полимеризационного цикла на 13,3–20 % и повысить выход полимера с 80 до 90 % по сравнению с использованием индивидуального инициатора ПДЭГ при постоянном температурном режиме полимеризации [4].

Правильно подобранный инициатор позволяет получить оптимальные значения времени полимеризации и выхода продукта, а также таких качественных показателей полимера, как константы Фикентчера, массы поглощения пластификатора (МПП), времени поглощения пластификатора (ВПП), термостабильности и т.д.

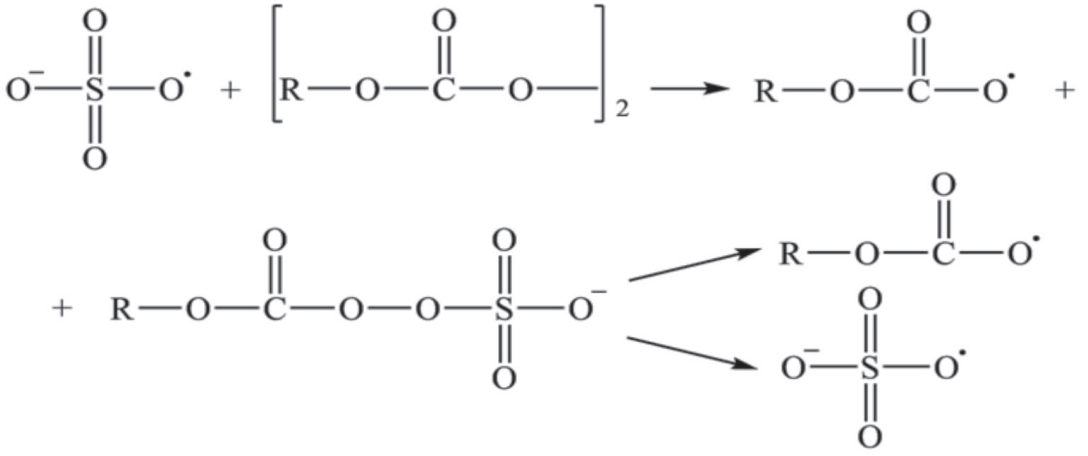

Рис. 1. Механизм образования интермедиата

В существующих производствах используются индивидуальные инициаторы. Для интенсификации процесса полимеризации винилхлорида нами предлагается использование двойной системы инициаторов: ди-2-этилгексилпероксидикарбонат-персульфат калия.

Необходимость применения персульфата калия обусловлена взаимодействием персульфат-иона с инициатором ди-2-этилгексилпероксидикарбонатом, в результате чего происходит образование нового промежуточного соединения – интермедиата. Энергия активации распада нового соединения меньше, чем у исходного инициатора, в результате чего повышается инициирующая способность и, как следствие, ускоряется процесс полимеризации винилхлорида. Механизм данного взаимодействия представлен ниже (рис. 1).

Промежуточным продуктом данной реакции является сульфоперекись, которая в соответствии с литературными данными [5] по своей активности превосходит перкарбонаты. В результате данного взаимодействия молекула ПДЭГа распадается на два свободных радикала, которые, в свою очередь, инициируют процесс полимеризации винилхлорида. Также в работе [5] было показано, что концентрация основного инициатора 0,06 % от ВХ обеспечивает наилучшее сочетание скорости процесса и качества полимера.

Материалы и методы исследования

В реактор объемом 0,005 м^3, снабженный мешалкой, в соответствии с рецептурой поливинилхлорида марки ПВХ-С-7059М загружают 2170 г холодной обессоленной воды; 1670 г винилхлорида; 0,13 г Агидола-1 (присадка антиокислительная); 3,34 г эмульгатора «метоцел»; 0,12 гидрокарбоната натрия; а также 1,002 г ПДЭГ (0,06 % от ВХ); 0,17 г персульфата калия (0,01 % от ВХ). Бикарбонат натрия используется для создания в реакторе щелочной среды, что способствует снижению коркообразования. Агидол является антиокислительной присадкой, применяется для регулирования скорости реакции, способствует повышению термостабильности ПВХ. После завершения загрузки реактора исходными компонентами начинается разогрев реакционной массы для инициирования реакции полимеризации. При включенной мешалке исходную смесь нагревают до 54 °С. По прошествии времени, необходимого для осуществления полимеризации винилхлорида, давление в реакторе падает до величины порядка 0,14 МПа и полимеризация прекращается. Оценивают длительность процесса полимеризации и эффективность применяемой системы инициаторов, определяя в процентах сокращение времени синтеза по сравнению с контрольным опытом без использования соинициатора. Далее полученную смесь охлаждают, сдувают непрореагировавший винилхлорид. После выгрузки реактора его содержимое промывают водой, сушат и определяют выход продукта.

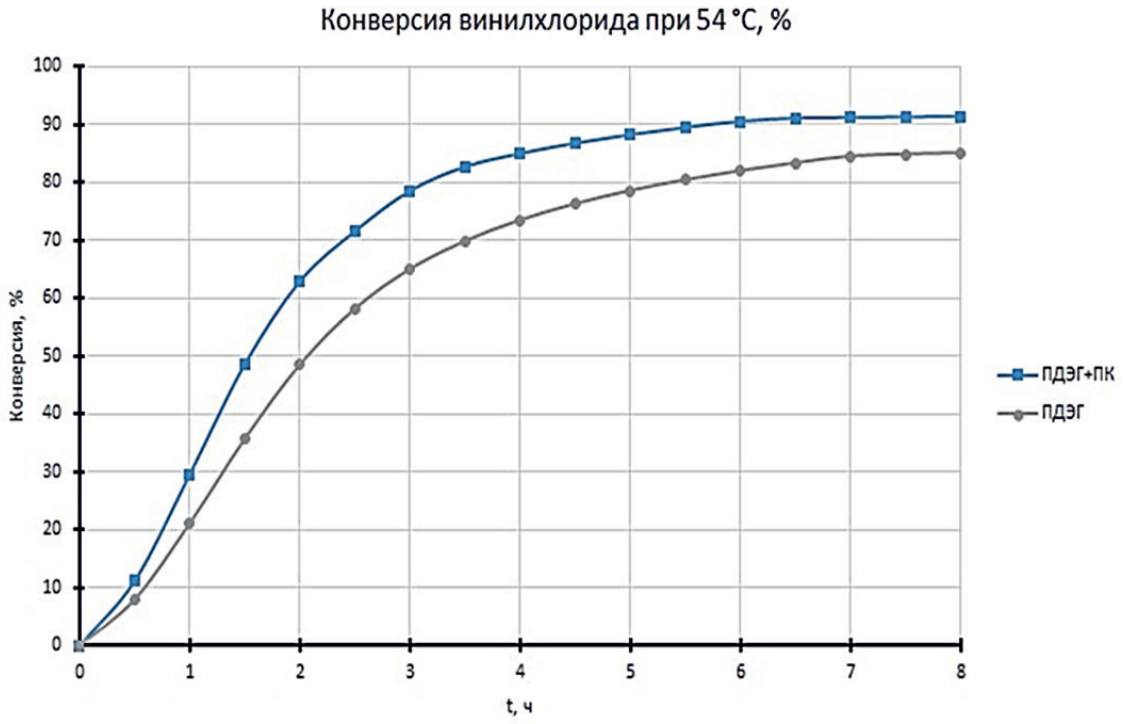

Рис. 2. Конверсионная зависимость суспензионной полимеризации винилхлорида в присутствии инициирующих систем: ПДЭГ + ПК и ПДЭГ

Результаты исследования и их обсуждение

Проведенные лабораторные испытания показывают, что в результате использования двухкомпонентной инициирующей системы время процесса сокращается с 7,0 до 6,5 часов, а выход поливинилхлорида повысился в свою очередь с 85,0 до 91,0%. Конверсионная зависимость винилхлорида в зависимости от времени проведения процесса представлена на рис. 2.

Скорость реакции полимеризации, отражающая интенсивность превращения винилхлорида за единицу времени, была получена в результате обработки ниже представленных кинетических зависимостей. На рис. 3 видно, что использование комплексной инициирующей системы ПДЭГ + ПК позволяет повысить скорость процесса полимеризации, поддерживать ее значение в течение более длительного промежутка времени, чем при использовании индивидуального инициатора ПДЭГ.

Также было изучено влияние концентрации персульфата калия на продолжительность и выход суспензионной полимеризации винилхлорида. Результаты представлены в таблице.

Полученные в ходе лабораторных опытов образцы поливинилхлорида идентичны по своим физико-химическим качествам и удовлетворяют техническим требованиям, предъявляемым к товарному поливинилхлориду марки ПВХ-С-7059М.

На основе проведённых исследований можно сделать вывод об эффективности применения в качестве инициатора ди-2-этилгексилпероксидикарбоната при сочетании с соинициатором персульфатом калия. Данное изменение рецептуры позволит добиться сокращения процесса полимеризации на 0,5 часа, а также повысить выход поливинилхлорида.

Влияние концентрации водорастворимого соинициатора на продолжительность суспензионной полимеризации винилхлорида (Т = 54 °С, ПДЭГ – 0,06% от ВХ)

№ п/п	Соинициатор	Соотношение ПДЭГ : ПК	Время полимеризации, час	Выход, %
1	персульфат калия	1:0	7,0	80
2		1:0,83	6,75	89,5
3		1:0,17	6,5	91
4		1:0,34	6,7	91,2

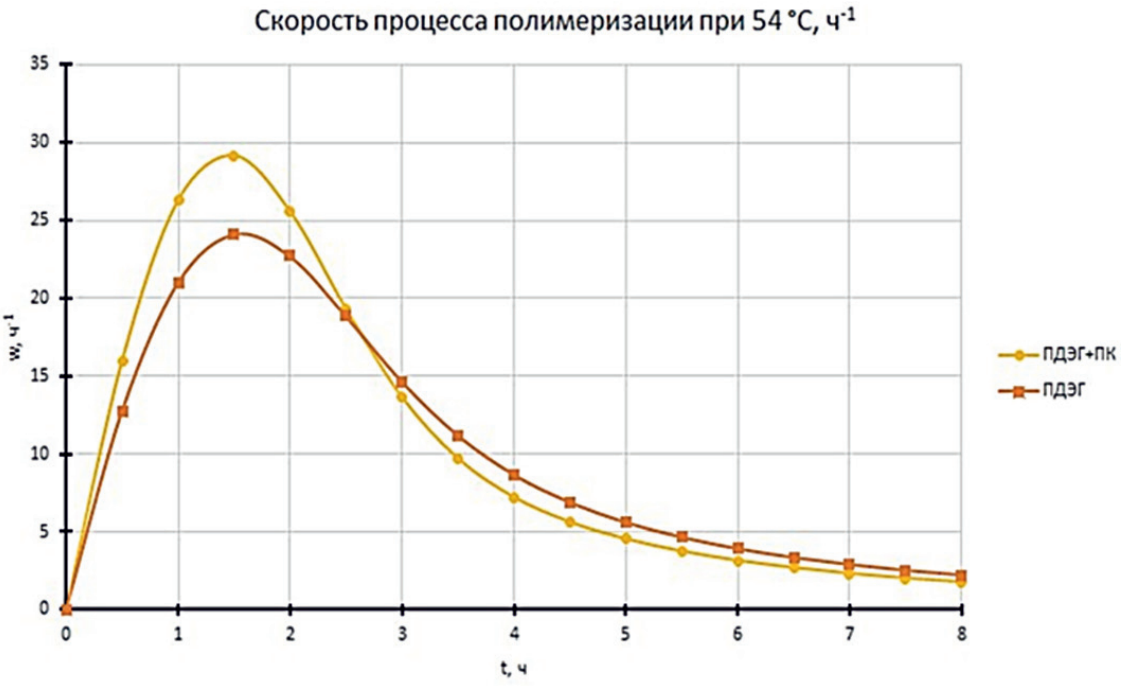

Рис. 3. Скорость процесса полимеризации в присутствии инициирующих систем: ПДЭГ + ПК и ПДЭГ

Выводы

В результате исследований была подобрана эффективная двухкомпонентная инициирующая система на основе ди-2-этилгексилпероксидикарбоната и персульфата калия. Проведенные исследования кинетики реакции полимеризации винилхлорида при применении данной системы доказали ее эффективность, при этом время реакции снижается на 15%, а также увеличивается выход поливинилхлорида. Полученный поливинилхлорид марки ПВХ-С-7059М с использованием инициатора ПДЭГ и персульфата калия удовлетворяет всем требованиям товарной продукции.

Улучшение показателей процесса полимеризации позволяет сделать вывод о целесообразности усовершенствования стадии полимеризации ПВХ.

Список литературы

1. Даминев Р.Р., Нафикова Р.Ф., Исламутдинова А.А., Хамзин И.Р., Иванов А.Н. Пластификатор для ПВХ композиций на основе кубового остатка ректификации 2-этилгексанола // Бутлеровские сообщения. – Казань, 2015. – Т. 43, № 7. – С. 140–143.

2. Хамзин И.Р., Суркова Д.А., Рафикова А.Р. Исследование применения побочных продуктов получения бутиловых спиртов в качестве пластификатора ПВХ // Актуальные проблемы науки и техники – 2015: материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых. – 2015. – Т. 2. – С. 240–242.

3. Бакланов А.А., Шаталин Ю.В., Кравцов С.М., Сидоров В.А. Способ получения инициатора полимеризации винилхлорида // Патент РФ № 2277102. 2006. Бюл. № 15.

4. Кронман А.Г., Канаков А.Е., Грошев Г.Л. Способ суспензионной полимеризации винилхлорида // Патент РФ № 2155775. 2000.

5. Канаков А.Е. Изучение влияния природы инициирующей системы на процесс суспензионной полимеризации винилхлорида и свойства полимера: автореф. дис. канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 1998. – С. 108.