

УДК 66.095.26.262

Влияние качества стабилизатора на процесс суспензионной полимеризации стирола

© С.В. Баданов, Н.Д. Губанов

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Полистирол является одним из распространенных полимерных материалов, получаемых различными методами полимеризации. Одним из таких методов является суспензионная полимеризация, осуществляемая в водной среде в присутствии инициаторов и стабилизаторов. Стабилизатор необходим для предотвращения слипания гранул полимера. В качестве стабилизатора используется водный раствор поливинилового спирта. Степень гидролиза поливинилового спирта влияет на основные свойства получаемого полистирола. В работе рассмотрено влияние степени гидролиза поливинилового спирта на процесс суспензионной полимеризации стирола. Показано, что при использовании полностью омыленного поливинилового спирта марки PVA 19-99 процесс суспензионной полимеризации стирола протекает неустойчиво, то есть стабилизатор недостаточно предотвращает слипание гранул полимера.

Ключевые слова: полистирол, полимеризация суспензионная, стабилизатор, поливиниловый спирт, коагуляция, ацетатные группы

The influence of quality of stabilizer on the process of suspension polymerization of styrene

© Sergey V. Badanov, Nikolai D. Gubanov

National research Irkutsk state technical University, Irkutsk, Russia

Polystyrene is a common polymer materials, half-tained by different methods of polymerization. One of these methods is suspension polymerization carried out in an aqueous medium in the presence of initiators and stabilizers. The stabilizer is necessary to prevent sticking of polymer granules. An aqueous solution of polyvinyl alcohol is used as a stabilizer. The degree of hydrolysis of polyvinyl alcohol affects the basic properties of the resulting polystyrene. The paper considers the influence of the degree of hydrolysis of polyvinyl alcohol on the process of suspension polymerization of styrene. It is shown that when using completely washed polyvinyl alcohol of the PVA 19-99 brand, the process of suspension polymerization of styrene is unstable, i.e. the stabilizer does not sufficiently prevent the adhesion of polymer granules.

Keywords: polystyrene, suspension polymerization, stabilizer, polyvinyl alcohol, coagulation, acetate groups

Полистирол – один из весьма распространенных полимеров. С помощью различных методов полимеризации и сополимеризации стирола получают пластики с различными свойствами. Одним из таких методов является суспензионная полимеризация [1]. Суспензионная полимеризация стирола (СПС) – это радикальная реакция, протекающая в каплях мономера в водной среде. Она осуществляется в присутствии маслорастворимых в воде, но растворимых в мономере инициаторов (пероксид бензоила, третбутилпербензоат) и воды в соотношении 1:(1-1,2) [2]. Размеры капель, а следовательно, и гранул полистирола достигают в диаметре 0,5–5 мм. Полимеризацию в суспензии проводят диспергированием стирола в воде в присутствии стабилизатора, который необходим для предотвращения слипания гранул полимера. Кроме того, наличие воды в процессе полимеризации обеспечивает отвод тепла экзотермической реакции полимеризации, соответственно упрощает управление температурным режимом работы реактора. Проведение полимеризации стирола в суспензии обеспечивает возможность широкого варьирования условий процесса и получения большого ассортимента марок полистирола [3].

Полимеризация стирола осуществляется в две стадии: форполимеризация и суспензионная полимеризация. На первой стадии форполимеризации при невысоких температурах (до 80°C) получают 20–30% растворы полимера в мономере. На второй стадии температуру реактора повышают и полимеризацию доводят до полного превращения мономера. Полимеризация протекает самостоятельно в каждой капле, являющейся своеобразным «резервуаром» мономера. Образуется полимер в виде шарообразных частиц (гранул, бисера) с высокой молекулярной массой, которые не растворимы в воде и легко оседают без специ-

альной коагуляции при прекращении перемешивания. Благодаря малой удельной поверхности сравнительно крупных гранул и слабых сил адсорбции стабилизатор легко отмывается и практически отсутствует в готовом полимере. Поэтому такие полимеры обладают высокими диэлектрическими свойствами, а изделия, изготовленные из них, отличаются высокой прозрачностью [4]. Кроме того, суспензионный полистирол имеет более низкое остаточное содержание мономера в готовом продукте (до 0,1%), что позволяет применять его для производства изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами [5].

Основная сложность при суспензионной полимеризации стирола заключается в предотвращении слипания отдельных гранул полимера. Слипание обычно наблюдается при степени превращения мономера в интервале 30–70% и может заканчиваться в течение нескольких секунд [6]. Даже твердые частицы полимера могут иногда слипаться, сохраняя форму шариков. Причинами слипания могут быть нарушение режима полимеризации или свойства применяемого стабилизатора. В качестве стабилизатора используется растворимый в воде гидрофильный полимер, а именно раствор поливинилового спирта (ПВС).

Степень гидролиза ПВС влияет на его применение и варьируется в пределах 70–100% (мол.). В зависимости от условий и типа частичного омыления ПВС, остаточные ацетатные группы могут быть расположены по цепи полимера статистически или в виде блоков. Распределение остаточных ацетатных групп влияет на такие важные характеристики полимера как температура плавления, поверхностное натяжение водных растворов и температуру стеклования. При термической обработке полностью омыленного ПВС его кристалличность повышается и приводит к снижению его растворимости в воде. Чем выше число остаточных ацетатных групп в ПВС, тем меньше образование кристаллических зон. Ввиду малой исходной кристалличности ПВС (независимо от молекулярной массы) превосходно растворяется в воде [7].

В работе рассмотрено влияние на процесс суспензионной полимеризации стирола степени гидролиза ПВС с концентрацией 0,5% (мас.) марок: частично омыленный PVA 17-88 и полностью омыленный PVA 17-99. Полимеризация проводилась в реакторах, снабженных рубашкой, мешалкой с частотно-регулируемым приводом электродвигателя мешалки. Показатели данных марок ПВС приведены в таблице.

Основные технические характеристики

Наименование показателя	PVA 17-88	PVA 17-99
Гидролиз, % (мол.)	87–89	99
Динамическая вязкость, Па·с·10 ³	22–31	20–25
Концентрация ацетатных групп, % (мас.)	10–11,4	1–2

Форполимеризация. В реактор вводится рецепторное количество стирола и воды. Устанавливается скорость вращения мешалки 30 об/мин. Затем добавляется навеска низкотемпературного инициатора и нагревается до 84–85 °С. По достижению заданной температуры реакционная масса выдерживается в течение 3 ч и отбирается проба форполимера для определения массовой доли полистирола. Последующие пробы отбираются через 20–40 мин в зависимости от массовой доли полистирола. При достижении массовой доли полистирола 40–45%, аппарат выводится на режим суспензионной полимеризации. В реактор вводится стабилизатор и устанавливается скорость вращения мешалки 19 об/мин, затем вводится навеска высокотемпературного инициатора и порообразователь. После ввода реагентов реакционная масса нагревается до 84–85 °С, выдерживается при данной температуре в течение 3 часов. Через 2 часа от начала выдержки обороты увеличивают до 30 об/мин. После окончания выдержки при температуре 84–85 °С производится повышение температуры реакционной массы до температуры 118–120 °С. При температуре 118–120 °С делается выдержка в течение 3 ч. После окончания выдержки пульпа в аппаратах охлаждается и выгружается.

Влияние применяемого стабилизатора на процесс полимеризации стирола можно определить по изменению токовой нагрузки электродвигателя и скорости вращения мешалки.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости токовой нагрузки и скорости вращения мешалки от времени при использовании в качестве стабилизатора растворов ПВС марки PVA

17-88 (рис. 1) и PVA 17-99 (рис. 2), начало отсчета времени – начало суспензионной полимеризации.

Видно, что при использовании ПВС марки PVA 17-88 (см. рис. 1) токовая нагрузка электродвигателя изменялась в незначительном диапазоне (17-19,3 А) при заданной скорости вращения мешалки. Следовательно, слипание гранул полистирола не происходила, т.е. суспензия полимера стабильна

Данные рис. 2 показывают, что в процессе полимеризации происходит увеличение токовой нагрузки электродвигателя мешалки до предельной, а обороты мешалки уменьшались до полной остановки.

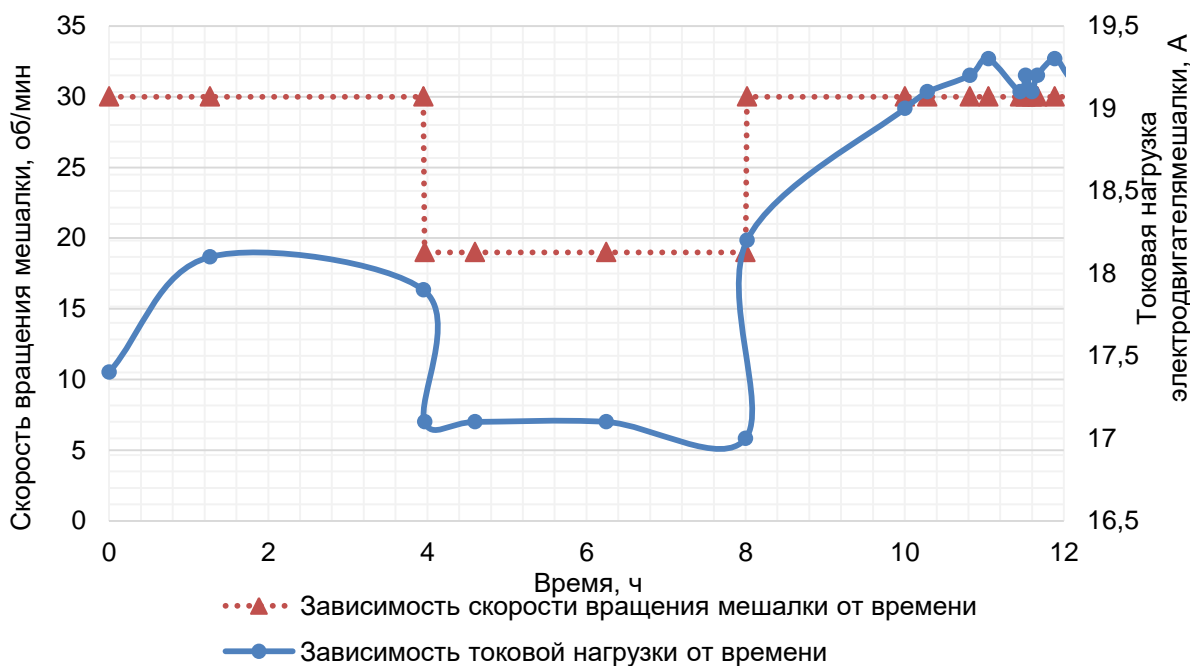


Рис. 1. Зависимости токовой нагрузки и скорости вращения мешалки от времени при использовании ПВС марки PVA 17-88

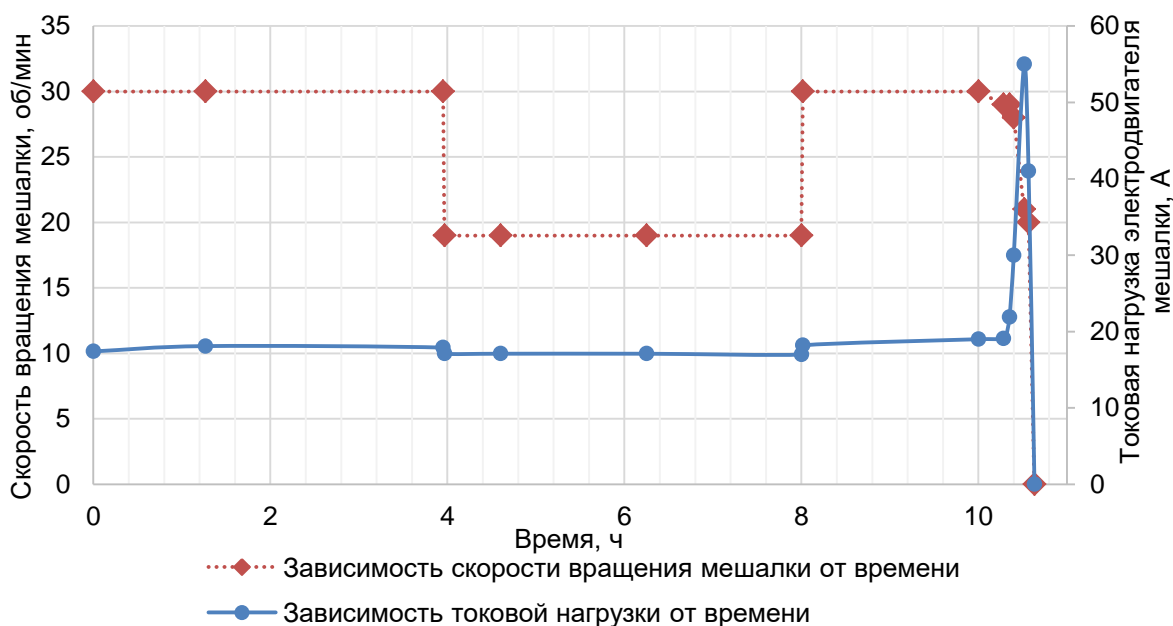


Рис. 2. Зависимости токовой нагрузки и скорости вращения мешалки от времени при использовании ПВС марки PVA 17-99

Следовательно, при использовании в суспензионной полимеризации стирола ПВС стабилизатора марки PVA 17-99 с большей степенью гидролиза и меньшим содержанием

ацетатных групп, чем у стабилизатора марки PVA 17-88, процесс проходит неустойчиво, т.е. стабилизатор недостаточно предотвращает слипание гранул полимера, что приводит к быстрой и полной коагуляции суспензии полистирола на стадии подогрева реакционной массы до 118–120 °С.

Библиографический список

1. Жиряков В.Г. Органическая химия. М.: Химия, 1978. 408 с.
2. Вент Д. П., Савельянов В. П., Лопатин А. Г., Сафин М. А. Влияние скорости вращения мешалки на динамику реактора суспензионной полимеризации стирола // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, Экология, Экономика. 2012. Т. 14 Ч. I. С. 91–94.
3. Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс. Л.: Химия, 1982. 328 с.
4. Соколов Р. С. Химическая технология: в 2 т. М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. 448 с.
5. Кафаров В.В. Системный анализ процессов химической технологии: процессы полимеризации /В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Л.В. Дранишников. М.: Наука, 1991. 350 с.
6. Савельянов В.П., Неустроева Т.В. Порог коагуляции как динамическая характеристика суспензионной полимеризации // Пластические массы. 2008. №8. С. 38–40.
7. Бойко В.В., Кузнецов А.А., Семенова Г.К., Озерин А.Н. Новый процесс получения поливинилового спирта // Известия РАН. Серия химическая. 2003. № 3. С. 735–736.

Сведения об авторах / Information about the Authors

Баданов Сергей Вячеславович,

магистрант,

Институт высоких технологий,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,

e-mail: badanov_sergei@mail.ru

Sergey V. Badanov,

Undergraduate,

Institute of High Technologies,

Irkutsk National Research Technical University,

83 Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia,

e-mail: badanov_sergei@mail.ru

Губанов Николай Дмитриевич,

кандидат технических наук,

доцент кафедры химической технологии,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,

e-mail: gubanov_nd@ex.istu.edu

Nikolai D. Gubanov,

Cand. Sci. (Technical),

Associate Professor of chemical engineering,

Irkutsk National Research Technical University,

83 Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia,

e-mail: gubanov_nd@ex.istu.edu