

# ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

Г.Ю. Климентова, А.В. Гадельшин, М.В. Журавлева  
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

В настоящее время к качеству ПВХ предъявляются очень высокие требования, поскольку от свойств полимера в основном зависят технологичность композиций при переработке, а также характеристики получаемых на его основе материалов и изделий. В статье приводятся варианты усовершенствования технологии процесса полимеризации, с целью повышения качества и целевых свойств товарного полимера при снижении его себестоимости, что соответствует принципам бережливого производства. В качестве лучшего инженерного решения выбрано использование комплексной диспергирующей системы, которая включает в себя защитный коллоид, состоящий из комбинации поливиниловых спиртов частично гидролизованных на 69,0-73,5% и 78-82% и модифицирующей добавки – кальциевой соли стеариновой кислоты, которую вводят вместо метилпропилцеллюлозы. Стеарат кальция также является акцептором хлористого водорода и регулятором рН среды, заменяющий бикарбонат натрия. При этом уменьшается число компонентов, обеспечивающих агрегативную устойчивость полимеризационной смеси, и количество емкостных аппаратов (с 4 до 2), для приготовления водных растворов бикарбонат натрия и метилпропилцеллюлоза. Полученный ПВХ обладает повышенной термостабильностью и массой поглощения пластификатора. Оптимизация рецептуры процесса полимеризации позволяет повысить выход полимера, за счет исключения потерь при операции просева на сите.

*Ключевые слова:* винилхлорид, полимеризация, суспензия, поливинилхлорид, оптимизация, рецептура, стеарат кальция.

## ВВЕДЕНИЕ

Мировое потребление поливинилхлорида по данным на 2017 составило 44,8 млн. т/год. Требования к качеству ПВХ постоянно растут, поскольку от свойств полимера зависят технологичность композиций при переработке на современном высокопроизводительном оборудовании и характеристики материалов и изделий, получаемых на его основе. ПВХ используют для получения как не пластифицированных изделий (труб, винипласта, оконных и строительных профилей, кабельного и обувного пластика), так и – пластифицированных (тары, пленок, линолеума, упаковок, гибких шлангов и профилей, мебели, изделий для электро-, радио- и электронной промышленности) [1].

ПВХ получают полимеризацией винилхлорида (ВХ) тремя способами: суспензионным – 80% от всего объема производства, эмульсионным и блочным (или массовым) – приблизительно по 10%.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта оптимизации было выбрано производство поливинилхлорида на АО «Башкирская содовая компания», где полимеризация ВХ осуществляется в суспензии. К достоинствам данного метода относятся:

- высокая эффективность отвода тепла, за счет применения дисперсионной среды – воды;
- полимер обладает узким молекулярно-массовым распределением;
- ВМС образуется в виде сферических частиц и гранул;

– воду можно легко отделить от полимера, а промывкой удаляются остатки эмульгаторов;

– полимер легко перерабатывается литьём под давлением и другими способами.

Недостаток суспензионной полимеризации – наличие сточных вод, которые сильно загрязнены остатками стабилизаторов. Этим способом получают также поливинилацетат, сополимеры стирола [2,3]. Процесс состоит из четырех стадий: полимеризации, дегазации для удаления остатков ВХ, удаления воды центрифугированием и сушки. Суспензионная полимеризация протекает в каплях эмульсии, которые получают диспергированием ВХ в воде в присутствии инициатора и стабилизаторов эмульсии при температуре 55-88°C и давлении 0,5-1,4 МПа.

Инициаторами суспензионной полимеризации являются растворимые в ВХ перекиси лаурила и бензоила, пероксидкарбонаты [4]. Более эффективным инициатором является динитрилазодиизомасляная кислота, продукт распада которой образует при омылении вещества, растворим в воде и легко удаляется из полимера путем промывки [5].

В качестве стабилизаторов эмульсии используют первичные диспергирующие агенты, которыми являются водорастворимые органические высокомолекулярные соединения (поливиниловые спирты со степенью гидролиза 70 - 95 %). Они препятствуют образованию гранул ПВХ большого размера, т.е. регулируют агломерацию полимеризующихся частиц [6]. В литературе [7,8] приводятся сведения о нерастворимых в воде стабилизаторах – минеральных соединениях, способных образовывать тонкодисперсные взвеси – гидроокисей и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов.

В большинстве современных процессах полимеризации используют и вторичные диспергирующие агенты. Они частично растворяются в воде, и тем самым вовлекают воду во внутренние поры зерна полимера, при этом также регулируют агрегативную устойчивость капель полимеризующейся эмульсии. Вторичные диспергирующие агенты могут быть полимерными (низкомолекулярные поливиниловые спирты со степенью гидролиза 30- 60 %) и мономерными, такие как производные эфиры целлюлозы (метилпропилцеллюлоза).

Для поддержания рН суспензии применяют регуляторы, такие как бикарбонат натрия и/или какую-либо другую буферную соль, поскольку в ходе полимеризации выделяется небольшое количество HCl, [4].

Недостатками процесса полимеризации на объединении являются: образование на стенках реактора корок полимера, затрудняющих отвод тепла, ухудшающих качество продукта и снижение производительности реактора; недостаточно высокие показатели качества ПВХ, такие как насыпная плотность, величина массы поглощения пластификатора и термостабильность, а также излишняя аппаратная загруженность для получения водных растворов компонентов. В этой связи задача усовершенствования рецептуры для полимеризации ВХ, позволяющей улучшить качество полимера и снизить себестоимость продукции является важной и актуальной.

Для улучшения показателей качества ПВХ в патенте [9] предложено ВХ вводить постепенно по ходу процесса. В начале, вместе со всеми веществами добавляется приблизительно 50% ВХ, затем суспензию нагревают для начала реакции, оставшиеся 50% мономера, добавляют уже в ходе полимеризации.

Авторы патента [10] предлагают вводить мономер в реактор по стадиям: ввод перед процессом полимеризации; дополнительное добавление 10-30 вес. ч. на 100 вес. ч. взятого количества ВХ, когда степень конверсии составляет 60-70 % . Это позволит получить ПВХ с высокой перерабатываемостью и объемной плотностью.

Авторы патента [11] предложили использовать гидразин в качестве восстановителя инициатора полимеризации (пероксидикарбоната), который будет входить в состав иницирующей системы. Это позволит повысить степень превращения мономера.

В качестве нового инженерного решения выбрано использование комплексной диспергирующей системы, предлагаемое авторами [12]. Система включает в себя защитный коллоид, состоящий из комбинации поливиниловых спиртов частично гидролизованных на 69,0-73,5% и 78-82% и модифицирующую добавку – кальциевую соль стеариновой кислоты, которую вводят вместо метилпропилцеллюлозы. Стеарат кальция также является акцептором хлористого водорода

и регулирует рН среды, т.е. заменяет бикарбонат натрия.

При этом уменьшается число компонентов, обеспечивающих агрегативную устойчивость полимеризационной смеси (с 4 до 3), количество емкостного оборудования с мешалками (с 4 до 2), так как бикарбонат натрия и метилпропилцеллюлоза вводятся в процесс в виде водных растворов, а стеарат кальция – в виде порошка. Более чем на 30% улучшается термостабильность пленки образующегося полимера и увеличивается масса поглощения пластификатора за счет более полного адсорбирования на них частиц добавки во время полимеризации (табл. 1).

Табл.1. Основные показатели ПВХ

Наименования показателя	По ГОСТ 14332	Аналог	Проект
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,45- 0,55	0,53	0,55
Значение Кф	70-73	73	73
Масса поглощения пластификатора, г/100г ПВХ, не менее	18	18,4	23,2
Термостабильность пленки при 160°С, мин, не менее	10	16,24	25
Остаток после просева на сите с сеткой №, %			
0400	-	0	0
0315	0,5	0	0
0063	90	99,02	100

Кроме того, стеарат кальция является традиционной внешней смазкой, используемой при получении полимерных изделий. Его введение улучшает перерабатываемость ПВХ в изделия, за счет более полного адсорбирования на них частиц добавки, он является более доступным отечественным продуктом, по сравнению с метилпропилцеллюлозой, которая в основном импортируется из Европы, что в нынешней ситуации является экономически выгодным решением. Причем стеарат кальция нетоксичен, относится к IV классу опасности и разрешен к применению в пищевой упаковке и медицинских изделиях.

Проведенные технологические расчеты показали, что выход целевого продукта увеличивается на 1972,3 т/год, за счет исключения потерь на стадии рассева поливинилхлорида.

Проект экономически выгоден, так как из производственного цикла исключены две емкости, снабженные рубашкой и мешалками, за счет этого сокращаются затраты на электроэнергию и теплоносители. Экономический эффект от снижения себестоимости продукции составил 133 668,75 тыс. рублей.

Разработанная 3D модель установки представлена на рис.1.

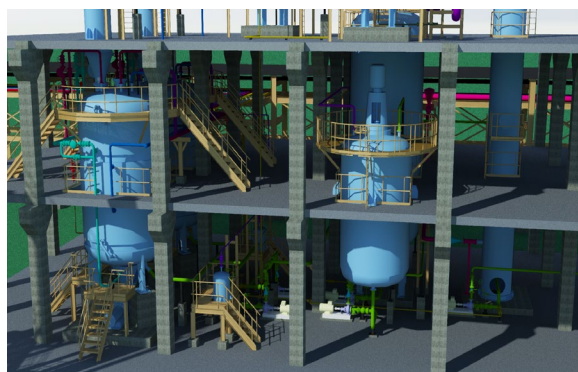


Рис.1. 3D модель установки получения ПВХ

Проведенные технологические расчеты основного и вспомогательного оборудования позволили построить 3D модель модернизированной установки получения поливинилхлорида. Показано расположение аппаратов в здании, их обвязка трубопроводами, обслуживающие площадки и лестницы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены различные подходы по усовершенствованию технологии производства суспензионного ПВХ. Выбрана комплексная диспергирующая система, позволяющая достичь более однородную морфологическую структуру полимера, что исключает потери ПВХ. Улучшение показателей качества и снижение себестоимости полимера позволяет повысить спрос и конкурентоспособность его на рынке.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Саммерс Дж. Поливинилхлорид: монография [Текст] / Дж Саммерс, Ч. Уилки, Ч. Даниэлс. – Санкт-Пб: Профессия, 2007. – 728 с.
2. Куренков В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений [Текст] / В.Ф. Куренков – Казань: «Редакция Бутлеровские сообщения», 2004. – 146 с.
3. Гуткович С. А. Особенности получения и применения поливинилхлорида [Текст] / С. А. Гуткович, М. Г. Михаленко. – М: Научные технологии, 2013. – 155 с.
4. Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида: межвузовский сборник [Текст] / Е.Н. Зильберман. – М.: Химия, 1968. – 431 с.
5. Брацыхин Е.А. Технология пластических масс. [Текст] / Е.А. Брацыхин, Э.С. Шульгина. – Л.: Химия, 1982. – 328 с.
6. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. [Текст] / А.Ф. Николаев. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.
7. Ульянов В.М. Поливинилхлорид. [Текст] / В.М. Ульянов, Э.П. Рыбкин, А.Д. Гуткович. – М.: Химия, 1992. – 288 с.
8. Справочник по ПВХ / М. Т. Берард [и др.]; под ред. ред. Ч. Уилки и др. ; пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – Санкт-Петербург : Профессия, 2007. – 725 с.
9. Пат. 2573827 Федеративной Республики Германии, МПК<sup>8</sup> С 08 F 114/06. Способ получения поливинилхлоридной смолы [Текст] / Йохан Хирмаер (Германия), Ульрих Лаутер (Германия), Петер Фот (Германия); заявитель Виннолит ГМБХ УНД КО.

КГ (Германия) – № 2045145489/04; заявл. 22.09.11; опубл. 21.01.16, Бюл. № 36. – 8 с.: ил.

10. Пат. 2404999 Российской Федерации, МПК<sup>8</sup> С 08 F 14/06. Способ получения полимера на основе винилхлорида суспензионной полимеризацией / АХН Сеонг-йонг (Корея), Ким Киунг-хиун (Корея), Ким Янг-сук (Корея), ЧО Дзонг-хун (Корея), ДЗАНГ Чанг-рианг (Корея); заявитель ОАО "ЭЛ ДЖИ КЕМ, ЛТД." – № 2008152795/04; заявл. 09.02.2007; опубл. 12.01.2009, Бюл. № 33. – 14 с.: ил.

11. Пат. 2469049 Российской Федерации, МПК<sup>8</sup> С 08 F 114/06. Способ суспензионной полимеризации винилхлорида / А.В. Живодеров, Т.Г. Ганюхина, Л.В. Лешина, О.В. Орехов; заявитель ОАО "СИБУР Холдинг" – № 2011143845/04; заявл. 28.10.11; опубл. 10.12.12, Бюл. № 32. – 6 с.: ил.

12. Пат. 2434021 Российской Федерации, МПК<sup>8</sup> С 08 F 114/06. Способ суспензионной полимеризации винилхлорида / В.Н. Кириллов, С.М. Кравцов, В.А. Сидоров, Ю.В. Шаталин; заявитель ОАО "Пласткард" – № 2010105760/04; заявл. 17.02.10; опубл. 20.11.11, Бюл. № 32. – 14 с.: ил.

*Климентова Галина Юрьевна – доцент. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79178991022. e-mail: [klimentova.galin@mail.ru](mailto:klimentova.galin@mail.ru)*

*Гадельшин Айдар Вагизович - магистр. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +7904679297. e-mail: [ajdar2409@mail.ru](mailto:ajdar2409@mail.ru)*

*Журавлёва Марина Васильевна – профессор. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79053117735. e-mail: [guravleva0866@mail.ru](mailto:guravleva0866@mail.ru)*

# OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF POLIMERIZATION OF VINIL CHLORIDE

G.Y. Klimentova, A. V. Gadelshin, M.V. Zhuravleva

*Kazan National Research Technological University*

Now the quality of PVC is very high. From the properties of the polymer largely depend, the processability of the compositions during processing, as well as the characteristics of the materials and products derived from it. The article presents options for improving the technology of the polymerization process, in order to improve the quality and target properties of the commodity polymer with a reduction in its cost, which is in line with the principles of lean manufacturing. The best engineering solution is the use of an integrated dispersing system that includes a protective colloid consisting of a combination of polyvinyl alcohols partially hydrolyzed by 69.0-73.5% and 78-82% and a stearic acid calcium stearate additive that is introduced in place of methylpropylcellulose. Calcium stearate is an acceptor of hydrogen chloride and a pH regulator of the medium replacing sodium bicarbonate. At the same time, the number of components ensuring the aggregative stability of the polymerization mixture and the number of capacitive apparatuses (from 4 to 2) are reduced, for the preparation of aqueous solutions of sodium bicarbonate and methylpropylcellulose. Obtained PVC possesses increased thermal stability and a mass of plasticizer absorption. Optimization of the formulation of the polymerization process makes it possible to increase the yield of the polymer, by eliminating losses during the sieving operation.

*Key words: vinyl chloride, polymerization, suspension, polyvinyl chloride, optimization, formulation, calcium stearate.*

## REFERENCES

1. Summers J. Polyvinyl chloride: monograph [Text] / J. Summers, C. Wilkie, C. Daniels. - Saint-Petersburg: Profession, 2007. - 728 p.
2. Kurenkov V.F. Chemistry of high-molecular compounds [Text] / V.F. Kurenkov - Kazan: "Editorial of Butlerov Communications", 2004. - 146 p.
3. Gutkovich S. A. Features of production and application of polyvinyl chloride [Text] / S. A. Gutkovich, M. G. Mikhaleiko. - M: Scientific technology, 2013. - 155 p.
4. Zilberman E.N. Production and properties of polyvinyl chloride: interuniversity collection [Text] / E.N. Zilberman. - M.: Chemistry, 1968. - 431 p.
5. Bratsykhin E.A. Plastics technology. [Text] / E.A. Bratsyhin, E.S. Shulgin. - L.: Chemistry, 1982. - 328 p.
6. Nikolaev A.F. Plastics technology. [Text] / A.F. Nikolaev - L.: Chemistry, 1977. - 368 p.
7. Ulyanov V.M. Polyvinyl chloride [Text] / V.M. Ulyanov, E.P. Rybkin, A.D. Gutkovich. - M.: Chemistry, 1992. - 288 p.
8. Handbook of PVC / M. T. Berard [et al.]; by ed. ed. C. Wilkie and others; per. from English by ed. G.E. Zaikov. - St. Petersburg: Profession, 2007. - 725 p.
9. Pat. 2573827 of the Federal Republic of Germany, MPK8 C 08 F 114/06. The method of obtaining polyvinyl chloride resin [Text] / Johan Hirmaer (Germany), Ulrich Lauter (Germany), Peter Fot (Germany); applicant Winnolit GMBH UND CO. KG (Germany) - No. 2045145489/04; declare 09/22/11; publ. 01/21/16, Bull. Number 36. - 8 p.: Ill.
10. Pat. 2404999 of the Russian Federation, MPK8 C 08 F 14/06. Method for producing polymer based on vinyl chloride by suspension polymerization / AXH Seong-yong (Korea), Kim Kyung-hiun (Korea), Kim Yang-suk (Korea), CHO Dzung-hun (Korea), DZANG Chang-niang (Korea); the applicant OJSC "EL JI KEM, LTD." - № 2008152795/04; declare February 9, 2007; publ. 12.01.2009, Bull. No. 33. - 14 p.: Ill.
11. Pat. 2469049 of the Russian Federation, MPK8 C 08 F 114/06. The method of suspension polymerization of vinyl chloride / A.V. Flayer, T.G. Ganyukhina, L.V. Leshina, O.V. Nuts; Applicant JSC SIBUR Holding - No. 2011143845/04; declare 10.28.11; publ. 10.12.12, Byul. No. 32. - 6 p.: Ill.
12. Pat. 2434021 of the Russian Federation, MPK8 C 08 F 114/06. The method of suspension polymerization of vinyl chloride / V.N. Kirillov, S.M. Kravtsov, V.A. Sidorov, Yu.V. Shatalin; Applicant OAO Plastcard - No. 2010105760/04; declare 02.17.10; publ. 11/20/11, Bull. No. 32. - 14 p.: Ill.

*Klimentova Galina Yuryevna - associate professor. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9178991022. e-mail: [klimentova.galin@mail.ru](mailto:klimentova.galin@mail.ru)*

*Gadelshin Aidar Vagizovich - magister. Kazan National Research Technological University, department "Technology of the main organic petrochemical synthesis", cal. +7904679297. e-mail: [ajdar2409@mail.ru](mailto:ajdar2409@mail.ru)*

*Zhuravleva Marina Vasilyevna - professor. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9053117735. e-mail: [guravleva0866@mail.ru](mailto:guravleva0866@mail.ru)*