

ОПТИМИЗАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СУСПЕНЗИИ

П. А. Галкин¹✉, Ю. Т. Селиванов¹, Ж. А. Зарандия²,
С. И. Лазарев¹, М. С. Абрамов¹, П. М. Малин¹

*Кафедры: «Механика и инженерная графика» (1); «Электроэнергетика» (2),
paragam@inbox.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: полиметилметакрилат; полимер-мономерные частицы; реакционная система; реактор-полимеризатор; стабилизатор эмульсии.

Аннотация: Дано обоснование целесообразности разделения процесса суспензионной полимеризации метилметакрилата на стадии и проведения его по непрерывной технологии. Изучена вторая стадия процесса – доведение реакционной системы до состояния, когда плотность углеводородной фазы (УФ) меньше плотности водной фазы. В лабораторных условиях проведены исследования устойчивости системы от ее физико-химических свойств. Получены зависимости «времени жизни» частиц УФ от их диаметра, угла наклона лопастей перемешивающего устройства, степени конверсии, концентрации стабилизатора, то есть найдены оптимальные режимы для данной стадии полимеризации. Для проведения первой и второй стадии процесса предложена запатентованная конструкция реактора-полимеризатора.

Обозначения

A – сила Архимеда, Н;	t – температура реакционной системы, °С;
$C_{ст}$ – концентрация стабилизатора, %;	v – скорость движения частиц углеводородной фазы, м/с;
C_k – степень конверсии форполимера, %;	α – угол наклона лопасти перемешивающего устройства, град;
d_k – диаметр частицы углеводородной фазы, мм;	$\rho_v, \rho_m, \rho_{пмч}$ – плотности водной фазы, мономера и полимер-мономерных частиц соответственно, кг/м ³ ;
d_0 – диаметр отверстий диспергирующего устройства, мм;	$\tau_{ж}$ – время жизни частиц углеводородной фазы, с.
$F_{сс}, F_{тр}, G$ – силы сопротивления среды, трения и тяжести соответственно, Н;	
N – нормальная реакция, Н;	

Введение

Промышленное производство суспензионного полиметилметакрилата (ПММА) литьевых марок осуществляется по схеме периодического процесса [1], со всеми присущими ему недостатками: низкой производительностью оборудования, значительными потерями в виде трудноутилизуемых отходов, разбросом готового продукта по гранулометрическому составу, что затрудняет и удорожает операцию отмывки готового полимера от стабилизатора [2, 3]. Указанные недостатки можно объяснить, прежде всего, единством места протекания всех стадий полимеризации и невозможностью создания оптимальных условий для каждой

стадии. Устранение данных недостатков возможно при переводе процесса с периодического на непрерывный.

В процессе суспензионной полимеризации двухфазная реакционная система проявляет склонность к разделению на водную (**ВФ**) и углеводородную (**УФ**) фазы, что представляет основную трудность при проведении процесса по непрерывной технологии [4]. Устойчивость системы обеспечивается введением в водную фазу стабилизатора (поверхностно-активного вещества), создающего на поверхности полимеризующихся частиц защитную пленку, а также постоянным перемешиванием. Процесс суспензионной полимеризации можно условно разделить на три стадии: 1 – образование исходной монодисперсной эмульсии с заданным размером капель углеводородной фазы; 2 – полимеризация до степени конверсии, при которой плотность углеводородной фазы становится больше плотности водной фазы и полимер-мономерные частицы (**ПМЧ**) начинают осаждаться; 3 – полимеризация до окончания процесса. Все три стадии целесообразно разделить по месту их проведения.

Наименьшую устойчивость реакционная система имеет на второй стадии процесса, так как набирающие плотность ПМЧ при взаимных контактах могут сливаться друг с другом, разрушая защитную пленку стабилизатора. Поэтому важное значение имеет создание такой гидродинамической обстановки в аппарате, которая обеспечивала бы перемещение частиц УФ без значительных взаимодействий, разрушающих пленку поверхностно-активного вещества. С другой стороны, чрезмерно малое механическое воздействие на систему приводит к группированию ПМЧ в верхней части аппарата, сливанию их и окончательному разделению фаз. Следует отметить, что на устойчивость системы также отрицательно сказывается контакт частиц УФ с газовой фазой на поверхности ВФ в верхней части аппарата, который приводит к их разрушению и образованию углеводородной пленки, которая увлекает все больше ПМЧ и в конечном итоге приводит к разделению фаз и образованию агломератов.

Поиск путей оптимизации физико-химических и технологических параметров процесса

Наиболее важную роль в создании необходимого гидродинамического режима играет конструкция перемешивающего устройства и подбор режима его работы. Для выработки рекомендаций по выбору типа, а также геометрических и технологических параметров перемешивающего устройства, проведены исследования по выявлению факторов, наиболее сильно влияющих на устойчивость реакционной системы [5]. Достаточно полно агрегативная устойчивость дисперсной системы характеризуется «временем жизни» частиц дисперсной фазы в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью, на которую влияет природа и концентрация стабилизатора, размер частиц, условия контакта. Для выявления этих зависимостей разработана и изготовлена лабораторная установка (рис. 1), позволяющая проводить исследование «времени жизни» дуплетов, триплетов и других первичных частиц эмульсии мономера и форполимера метилметакрилата в водном растворе защитного коллоида с использованием наклонного элемента, моделирующего условия взаимодействия частиц при их движении по лопастям перемешивающего устройства. Изменение угла наклона элемента позволяет выявить влияние этого фактора на устойчивость системы для дальнейшей разработки конструкции перемешивающего устройства.

Установка работает следующим образом. Углеводородная фаза дозирующим насосом подается в диспергирующее устройство 4, при истечении из которого в спутном потоке ВФ происходит распад струи и образование капель дисперсной фазы.

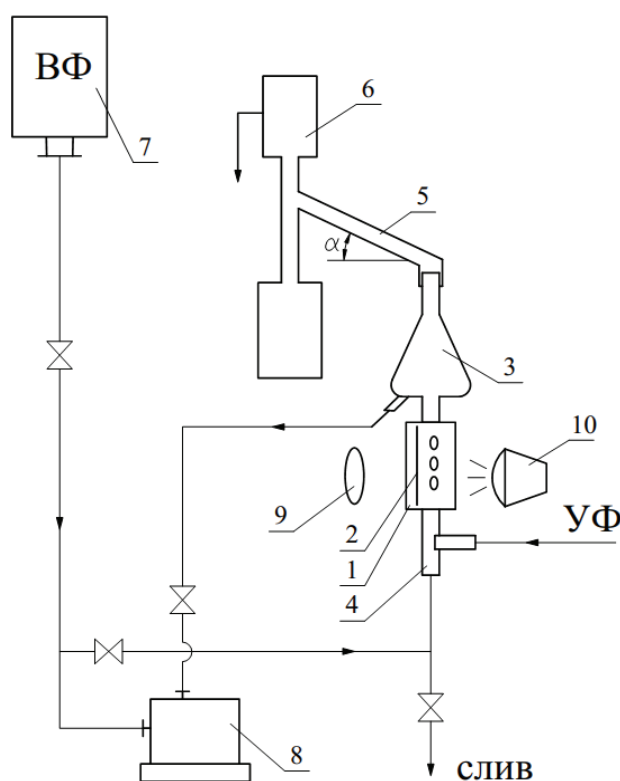


Рис. 1. Схема лабораторной установки:

- 1 – камера; 2 – калибровочный стержень; 3 – отстойник-разделитель;
4 – диспергирующее устройство; 5 – наклонный элемент; 6 – сборник;
7 – расходная емкость ВФ; 8 – насос подачи ВФ; 9 – фотокамера; 10 – источник света

Размер капель регулируется скоростью спутного потока ВФ, скоростью истечения УФ, диаметром отверстия диспергирующего устройства, вязкостью фаз реакционной системы. Скорости подачи обеих фаз регулируются дозирующими насосами.

Сформированные частицы УФ поступают в камеру с плоскими стенками 1, где фотографируются камерой 9 в проходящем свете. Размер частиц определяется из анализа фотоснимков, для чего в плоскости движения установлен калибровочный стержень 2 известного диаметра. Далее поток направляется в отстойник 3, в нижней части которого происходит отбор ВФ, к дозирующему насосу 8. Частицы УФ поднимаются в наклонный элемент 5 уже в неподвижной сплошной фазе. Проводится измерение «времени жизни» $\tau_{ж}$ капель и скорости их движения v , после чего УФ попадает в сборник 6. Все элементы установки, контактирующие с УФ, выполнены из термостойкого стекла.

Движение частиц УФ в наклонном элементе происходит под действием силы Архимеда при противодействии силы трения о плоскость и силы сопротивления водной среды (рис 2). При движении материальной частицы в жидкой среде возникают гидродинамические сопротивления, величины которых зависят в первую очередь от режима движения и формы обтекаемых частиц. Особенностью данного процесса является то, что ПМЧ всплывают не свободно, их движение ограничено сверху наклонной плоскостью. Движение при очень малых скоростях и, следовательно, малых значениях критерия Рейнольдса ($Re < 1$) называется в гидромеханике ползущим. При этом вязкие силы в потоке преобладают над инерционными.

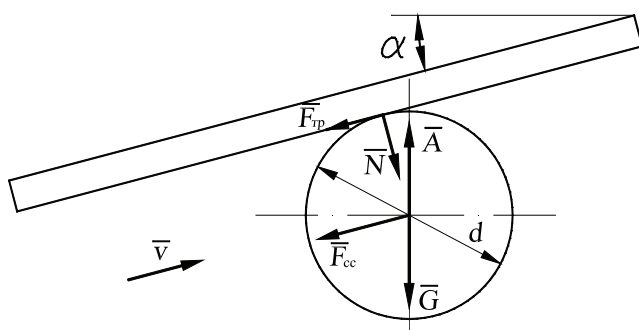


Рис. 2. Схема сил, действующих на частицу при установившемся движении вверх вдоль наклонной плоскости

Рассмотрим установившееся движение частицы вверх вдоль наклонной плоскости (см. рис. 2) под действием следующих сил: силы тяжести G , силы Архимеда A , силы сопротивления среды (водной фазы) F_{cc} , нормальной реакции плоскости N . Силой трения о плоскость $F_{тр}$ в данном случае можно пренебречь, так как она незначительна.

Если частица движется в жидкости вдоль наклонного элемента с некоторой скоростью v , то при достаточно малых значениях скорости сила сопротивления оказывается меньше, чем движущая сила. В этом случае твердая частица будет двигаться ускоренно. При увеличении скорости частицы также будет увеличиваться сила сопротивления, и при некотором значении скорости v сила сопротивления уравнивает движущую силу. При этом условии частица будет двигаться с постоянной скоростью, которая называется установившейся. При этом векторная сумма сил, действующих на частицу, будет равна нулю, и можно рассматривать ее как находящуюся в равновесии.

Результаты экспериментальных исследований

Результаты экспериментов представлены в ряде зависимостей. На рисунке 3 отображена зависимость «времени жизни» частиц от угла наклона элемента при постоянстве прочих параметров. В качестве стабилизатора использовался нейтрализованный сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты, концентрацией стабилизатора $C_{ст} = 0,15\%$ к воде. Эксперименты проведены на мономере и форполимере различной степени конверсии. Как видно из графиков, зависимости имеют довольно четко выраженный максимум, то есть можно сказать, что диапазон угла наклона элемента, а в дальнейшем и лопасти перемешивающего устройства, $\alpha = 10^\circ \dots 20^\circ$ является оптимальным с точки зрения деформации частиц.

При меньших углах наклона более значительна деформация частицы под действием силы Архимеда, а следовательно, больше растяжение адсорбционной оболочки стабилизатора. При больших углах наклона больше вероятность качения, а не скольжения частицы по плоскости, что может привести к нарушению слоя защитного коллоида.

На рисунке 4 представлена зависимость «времени жизни» частиц УФ от их диаметра d_k при $\alpha = 15^\circ$; $C_{ст} = 0,15\%$; $t = 20^\circ\text{C}$. Как видно, устойчивость системы снижается с ростом размера частиц ввиду увеличения их деформирования. При распаде струи капли УФ принимает сферическую форму тем быстрее, чем меньше ее диаметр. С ростом d_k , после отрыва от струи УФ капля совершает колебания, принимая форму эллипсоида то с большей вертикальной осью, то с горизонтальной. Это способствует быстрому насыщению адсорбционной оболочки защитного коллоида, поэтому последующая деформация капли на наклонной

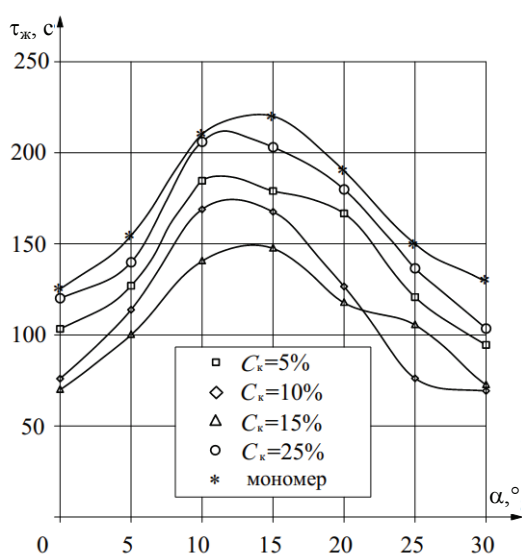


Рис. 3. Зависимость $\tau_{ж} = f(\alpha)$

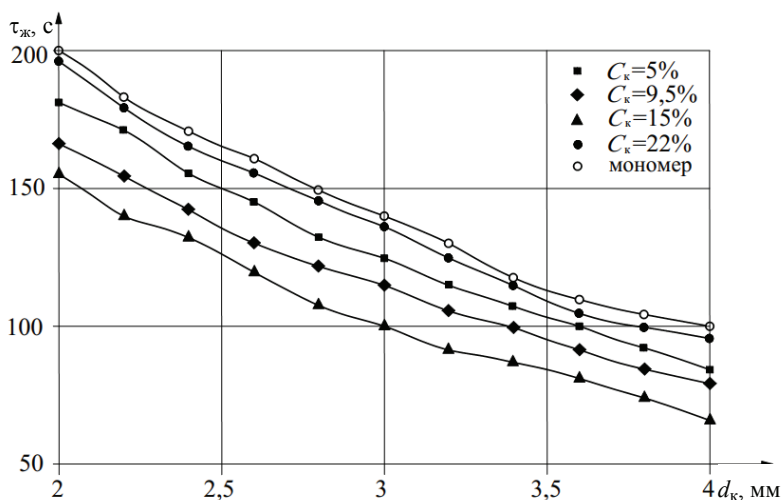


Рис. 4. Зависимость $\tau_{ж} = f(d_k)$

плоскости уже не ослабляет защитные свойства [6]. Чем выше степень конверсии, тем медленнее происходят колебания формы капли, тем позднее наступает равновесие в насыщении адсорбционного слоя.

Рост «времени жизни» ПМЧ наблюдается при степени конверсии форполимера $C_k = 15 \dots 20 \%$ (рис. 5). По-видимому, до 15 % степени конверсии капли сохраняют медленную подвижность колебаний формы, что защищает насыщение адсорбционной оболочки. Капли с более высокой степенью конверсии при нахождении на плоскости не успевают изменить форму, благодаря высокой вязкости и межфазному натяжению, поэтому $\tau_{ж}$ возрастает.

Наиболее эффективной является концентрация стабилизатора $C_{ст}$, при которой наблюдается рост «времени жизни» (рис. 6). В данном диапазоне концентраций обеспечивается насыщение оболочки защитного коллоида.

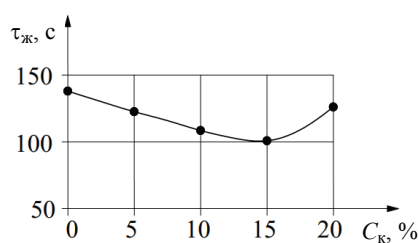


Рис. 5. Зависимость $\tau_{ж} = f(C_k)$

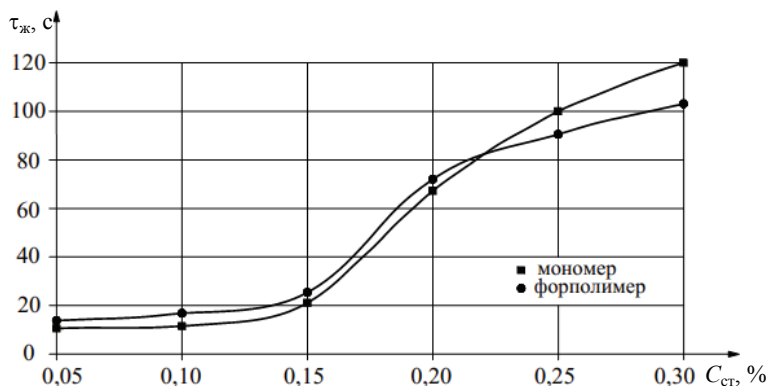


Рис. 6. Зависимость $\tau_{ж} = f(C_{ст})$

Отставание кривой «времени жизни» ПМЧ форполимера можно объяснить замедлением скорости перемещения и началом взаимного контакта ПМЧ с ростом вязкости ВФ и влиянием разности плотностей водной и углеводородной фаз: $\Delta\rho_1 = \rho_v - \rho_m$ и $\Delta\rho_2 = \rho_v - \rho_{ПМЧ}$, $\Delta\rho_1 > \Delta\rho_2$.

Рекомендации по практическому использованию полученных результатов

Результаты экспериментов могут быть использованы при проектировании реакционной аппаратуры непрерывного действия. Для проведения первой и второй стадий процесса разработана и запатентована конструкция реактора-полимеризатора колонного типа с перемешивающим устройством, позволяющим обеспечить равномерное распределение УФ в верхней части аппарата без образования центральной воронки, что гарантирует снижение вероятности образования агломератов (рис. 7) [7]. Перемешивающее устройство 2 выполнено из двух секций. Верхняя представляет собой параболоид вращения с размерами, приближающимися к размерам центральной воронки, снабжена перекрывающимися друг друга наклонными лопастями, имитирующими винтовую поверхность, состоящую из параллельных ярусов. Углы наклона ярусов лопастей увеличиваются сверху вниз: $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \alpha_4$ в диапазоне $10^\circ \dots 20^\circ$. Указанные значения углов наклона лопастей приняты по результатам экспериментов, представленным на рис. 3, и являются оптимальными в контексте повышения устойчивости реакционной системы. Нижняя секция – лопастная мешалка 4 снабжена вертикальными лопастями и служит для своевременной выгрузки частиц и создания потока, необходимого для диспергирования УФ. Последнее осуществляется в нижней части аппарата диспергирующим устройством струйного типа 5 через систему перфорированных трубок каплевидного сечения, объединенных коллектором снаружи аппарата. Корпус 1 снабжен термостатирующей рубашкой. Штуцеры 7 и 8 служат для ввода ВФ и вывода готового продукта.

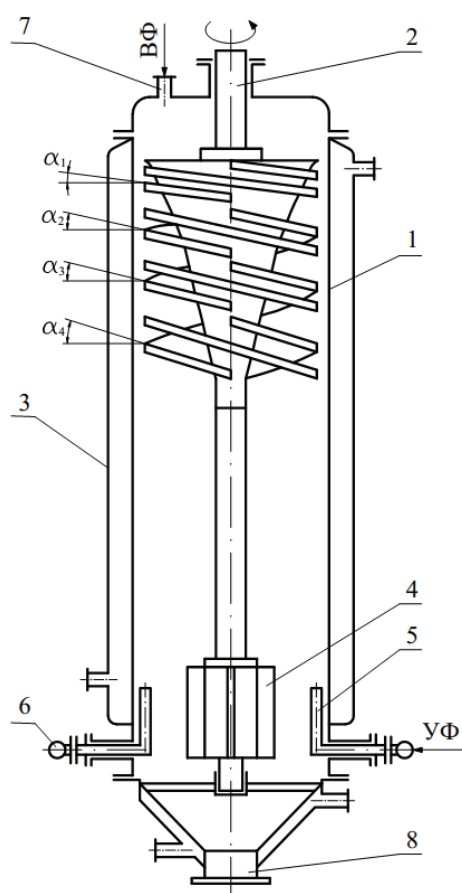


Рис. 7. Схема реактора-полимеризатора:

1 – корпус; 2 – перемешивающее устройство; 3 – рубашка;
 4 – нижний ярус перемешивающего устройства; 5 – диспергирующее устройство;
 6 – коллектор; 7 – штуцер ввода ВФ; 8 – нижний штуцер

Реактор-полимеризатор работает следующим образом: ВФ подводится в аппарат через штуцер 7; УФ подается дозировочным насосом через диспергирующее устройство. Диаметр отверстий диспергирующего устройства $d_0 = 0,5 \dots 0,8$ мм, шаг равен 8 мм. Вследствие того, что в начале процесса плотность УФ меньше плотности ВФ, частицы УФ стремятся всплыть в верхнюю часть аппарата, где они перемешиваются верхней секцией мешалки 3, работающей в ламинарном режиме, при этом частицы двигаются по поверхности лопастей, переходя с одной на другую. Причем более легкие частицы перемещаются ярусами мешалки с меньшими углами наклона лопастей, а более тяжелые – ярусами мешалки с большими углами наклона лопастей, что обеспечивает относительно равномерное распределение УФ по высоте слоя. После достижения плотности УФ, превышающей плотность ВФ, полимеризующиеся частицы осаждаются в нижнюю часть реактора, где они перемешиваются нижним ярусом мешалки 4, который также служит для создания потока среды при диспергировании УФ, и выводятся из аппарата через нижний штуцер 8.

Заключение

Представленная конструкция реактора-полимеризатора может быть использована для производства полистирола, ПММА и их сополимеров непрерывным методом суспензионной полимеризации и принята к применению при реконструкции реакционного оборудования на АО «Пигмент» (Тамбов). При выборе технологических параметров проведения процесса полимеризации метилметакрилата в соответствии с результатами экспериментов, представленных на рис. 4 – 6 можно рекомендовать следующее. Диаметр капель УФ исходной эмульсии d_k следует принимать около 3 мм, а степень их конверсии $C_k = 20\%$, что положительно сказывается на устойчивости реакционной системы со одной стороны, а также уменьшает необходимое время протекания процесса в двухфазной системе, так как начало реакции полимеризации протекает в массе мономера, что технически проще реализовать. Следовательно, концентрацию стабилизатора $C_{ст}$ необходимо выбирать в диапазоне $0,2 \dots 0,25\%$ (см. рис. 6).

Список литературы

1. Николаев, А. Ф. Технология пластических масс / А. Ф. Николаев. – Ленинград : Химия, 1977. – 368 с.
2. Байзенбергер, Дж. А. Инженерные проблемы синтеза полимеров : пер. с англ / Дж. А. Байзенбергер, Д. Х. Себастиан. – Москва : Химия, 1988. – 688 с.
3. Оптимизация режимных параметров и аппаратурного оформления непрерывного процесса полимеризации метилметакрилата в суспензии / П. А. Галкин, Ю. Т. Селиванов, С. И. Лазарев, А. Ю. Селиванов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2021. – № 6. – С. 3 – 8.
4. Гунин, В. А. Кинетика и аппаратурное оформление непрерывного процесса суспензионной полимеризации метилметакрилата : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Гунин Виталий Анатольевич. – Тамбов, 2000. – 16 с.
5. Зарандия, Ж. А. Устойчивость полимер-мономерных частиц, моделирование и аппаратурное оформление непрерывного процесса суспензионной полимеризации метилметакрилата : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Зарандия Жанна Александровна. – Тамбов, 2002. – 108 с.
6. Пажи, Д. Г. Основы техники распыливания жидкостей / Д. Г. Пажи. – Москва : Химия, 1984. – 254 с.
7. Патент № 2162733 Рос. Федерация, МПК B01F007/16, B01F007/18. Реактор-полимеризатор / Павлов Н. В., Гунин В. А., Галкин П. А., Зарандия Ж. А. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 99112730/12 : заявл. 15.06.1999 : опубл. 10.02.2001 ; Бюл. № 4. – 3 с.

Optimization of Physicochemical and Process Parameters of a Continuous Methyl Methacrylate Suspension Polymerization Process

P. A. Galkin¹✉, Yu. T. Selivanov¹, Zh. A. Zarandia²,
S. I. Lazarev¹, M. S. Abramov¹, P. M. Malin¹

Departments: Mechanics and Engineering Graphics (1);
Electrical Power Engineering (2), paragam@inbox.ru; TSTU, Tambov, Russia

Keywords: polymethyl methacrylate; polymer-monomer particles; reaction system; polymerization reactor; emulsion stabilizer.

Abstract: This study justifies the feasibility of dividing the suspension polymerization process of methyl methacrylate into distinct stages and implementing it using continuous technology. The investigation specifically focuses on the second stage – bringing the reaction mixture to a state where the density of the organic phase (OP) is less than that of the aqueous phase (AP). Laboratory experiments examined the system's stability in relation to its physico-chemical properties. Dependencies were established for the stability duration of OP particles based on their diameter, the impeller blade inclination angle, the monomer conversion degree, and the stabilizer concentration. Consequently, optimal operating conditions for this polymerization stage were identified. A patented polymerization reactor design is proposed for conducting both the first and second stages. Furthermore, the research findings regarding the physicochemical properties of the reaction medium provide valuable data for selecting optimal process parameters.

References

1. Nikolaev A.F. *Tekhnologiya plasticheskikh mass* [Technology of plastic masses], Leningrad: Khimiya, 1977, 368 p. (In Russ.)
2. Beisenberger J.A., Sebastian D.H. *Inzhenernye problemy sinteza polimerov* [Engineering problems of polymer synthesis], Moscow: Chemistry, 1988, 688 p. (In Russ.).
3. Galkin P.A., Selivanov Yu.T., Lazarev S.I., Selivanov A.Yu. [Optimization of operating parameters and hardware design of the continuous polymerization process of methyl methacrylate in suspension], *Himicheskoe i neftegazovoe mashinostroyeniye* [Chemical and oil and gas engineering], 2021, no. 6, pp. 3-8. (In Russ., abstract in Eng.)
4. Gunin V.A. *Extended abstract of Candidate's of Engineering thesis*, Tambov, 2000, 16 p. (In Russ.).
5. Zarandiya J.A. *PhD of Candidate's thesis (Engineering)*, Tambov, 2002, 108 p. (In Russ.).
6. Pages D.G. *Osnovy tekhniki raspylivaniya zhidkostey* [Fundamentals of the technique of spraying liquids], Moscow: Chemistry, 1984, 254 p. (In Russ.).
7. Pavlov N.V., Gunin V.A., Galkin P.A., Zarandiya J.A. *Reaktor-polimerizator* [Polymerizer reactor], Russian Federation, 2001, Pat. 2162733. (In Russ.).

Optimierung physikalischer, chemischer und technologischer Parameter eines kontinuierlichen Methylmethacrylat-Suspensionspolymerisationsprozesses

Zusammenfassung: Es ist die Begründung der stufenweisen Trennung der Suspensionspolymerisation von Methylmethacrylat und deren Durchführung mittels kontinuierlicher Technologie belegt. Die zweite Stufe des Prozesses – die Herbeiführung eines Zustands, in dem die Dichte der Kohlenwasserstoffphase (HP) geringer ist als die der wässrigen Phase – ist untersucht. Laboruntersuchungen sind durchgeführt, um die Stabilität des Systems in Abhängigkeit von seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften zu bestimmen. Die Abhängigkeiten der Lebensdauer der HP-Partikel von ihrem Durchmesser, dem Winkel der Rührflügel, dem Umsatzgrad und der Stabilisatorkonzentration sind ermittelt, wodurch optimale Bedingungen für diese Polymerisationsstufe identifiziert worden sind. Es ist ein patentiertes Polymerisationsreaktordesign zur Durchführung der ersten und zweiten Stufe des Prozesses vorgeschlagen.

Optimisation des paramètres technologiques physico-chimique du procédé continu de polymérisation du méthacrylate de méthyle en suspension

Résumé: Est justifiée la nécessité de la separation du processus de polymérisation en suspension du méthacrylate de méthyle en phase et de sa réalisation par une technologie continue. La deuxième étape du processus est étudiée – amener le système de réaction à un état où la densité de la phase hydrocarbonée (PH) est inférieure à la densité de la phase aqueuse. Dans des conditions de laboratoire, des études sont menées sur la stabilité du système en raison de ses propriétés physico-chimiques. La «durée de vie» des particules PH dépend de leur diamètre, de l'angle d'inclinaison des lames du dispositif d'agitation, du degré de conversion, de la concentration en stabilité, c'est-à-dire que les modes optimaux pour cette étape de polymérisation sont trouvés. Pour la première et la deuxième étape du processus, une conception brevetée du réacteur polymérisateur est proposée.

Авторы: *Галкин Павел Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Механика и инженерная графика»; *Селиванов Юрий Тимофеевич* – доктор технических наук, доцент кафедры «Механика и инженерная графика»; *Зарандия Жанна Александровна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Электроэнергетика»; *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика»; *Малин Павел Михайлович* – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»; *Абрамов Михаил Сергеевич* – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.