

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

**В.А. Перистый¹,
Л.Ф. Перистая¹,
В.П. Чуев²**

¹ Белгородский государственный университет

Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85

E-mail: peristaya@bsu.edu.ru

² Опытный-экспериментальный завод «ВладМиВа»

Россия, 308003 г. Белгород,
ул. Студенческая, 19

E-mail:
postmaster@«Vladmiva».ru

Разработана технология получения полиакриловой кислоты. На опытно-промышленной установке химической технологии Белгородского государственного университета получены опытные партии полиакриловой кислоты, которые прошли успешные промышленные испытания на опытно-экспериментальном заводе «ВладМиВа» в качестве композиционных биосовместимых стоматологических материалов.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, толуол, полимеризация, композиты, биосовместимость.

Введение

Синтетические полимерные материалы и композиты всё больше внедряются в промышленность, транспорт, быт и медицину. Большое применение находят композиты на основе полиакриловой кислоты в качестве пломбировочного материала в стоматологии [1]. Ранее проведенные нами лабораторные исследования показали, что качественная мелкодисперсная полиакриловая кислота может быть получена путём свободнорадикальной полимеризации акриловой кислоты в растворителе-толуоле при температуре 103-106°C в присутствии 1.3% масс. инициатора α,α' -азобис(изобутиронитрила) [2]. Следующий этап работы заключается в отработке промышленной технологии процесса полимеризации акриловой кислоты. Необходимо разработать промышленную технологию второй стадии технологического процесса – удаления растворителя-толуола и получение кондиционного товарного продукта – мелкодисперсной, высокочистой, порошкообразной полиакриловой кислоты.

В литературе по вопросам химизма, технологии и свойств полимерных материалов были найдены сведения теоретического характера [3 – 11].

Конкретные сведения указываются в источнике [12], в котором сообщается, что полимеризация акриловой кислоты происходит в водной среде в двухшнековом реакторе с несколькими лопастными мешалками, причём часть поверхности или всю поверхность реактора постоянно охлаждают до температуры не более 70°C жидким охлаждающим агентом. В результате получается гидрофильный полимер, используемый в качестве абсорбента (для гигиенических целей), для кондиционирования почвы (в сельском хозяйстве).

Водный раствор полиакриловой кислоты также может быть получен путём полимеризации 36.5–37.5 масс. %-ного раствора акриловой кислоты в присутствии пероксида водорода (инициатор), гидрохинона и натриевой соли тиогликолевой кислоты (регуляторы молекулярной массы полимера) [13]. Этот способ позволяет получить более стабильные водные растворы полиакриловой кислоты, чем упомянутые в источнике [12]. Тем не менее, увеличение вязкости при длительном хранении всё-таки происходит, и это снижает потребительские свойства полимера.

Поэтому авторами был предложен способ получения высокочистой, без примесей, легко дозируемой, порошкообразной, мелкодисперсной, безводной полиакриловой кислоты, так как именно такой полимер стабилен как при длительном хранении,



так и удобен для быстрого приготовления раствора любой концентрации с целью получения (при смешении с порошкообразным стеклом-отвердителем) пломбировочного стоматологического композита [2]. Однако для реализации данного способа в промышленности необходимо исследовать коррозионную устойчивость конструкционных материалов, тепловой режим технологического процесса и отработать технологию отгонки растворителя-толуола. Решению этих задач посвящается данная статья.

Методы исследования

При переходе от лабораторного метода полимеризации акриловой кислоты к испытаниям на опытно-промышленной установке в «металле» прежде всего необходимо было выбрать конструкционные материалы, которые бы не подвергались коррозии и не загрязняли товарную полиакриловую кислоту.

Коррозийные испытания проводились при температуре 90°C. Для этого испытываемые образцы взвешивались и помещались в 20%-ный раствор акриловой кислоты в толуоле. Колбы с образцами помещались в воздушный термостат на пять дней. По истечении срока испытания образцы промывались водой, сушились и взвешивались. По потере массы рассчитывалась скорость коррозии по общепринятой формуле [14].

$$П = \frac{K \cdot 8765}{\rho \cdot 1000} \text{ [мм/год.]}$$

где K – потеря массы, г/м²·час; ρ – плотность материала, г/см³; 8765 – число часов в году.

Как показали результаты работы на опытной установке производительностью 5 кг в сутки, полимеризация акриловой кислоты в реакторе-полимеризаторе объёмом 40 л (при соблюдении условий и параметров, полученных при лабораторных исследованиях) протекала вполне нормально. Однако, основные трудности встретились на стадии удаления толуола-растворителя из полимеризационной массы.

Анализ литературных данных [15, 16] показывает, что удаление толуола возможно, по-видимому, несколькими способами:

1) фильтрацией полимерной массы с последующей промывкой влажной полиакриловой кислоты легколетучим растворителем (например, диэтиловым эфиром) и сушкой для удаления легколетучего растворителя;

2) отгонкой толуола с применением ротационных испарителей, аппаратов кипящего слоя, сушильных аппаратов башенного типа и т.д.

При подходе к решению данного вопроса учитывались особенности свойств полиакриловой кислоты, жесткие требования медицинской промышленности к качеству продукта (полное отсутствие механических включений и загрязняющих веществ, а также основные требования – полное отсутствие толуола). Удаление толуола на ротационных аппаратах и аппаратах кипящего слоя, а также сушка с применением башенной аппаратуры проходили очень эффективно, и полученная полиакриловая кислота не содержала остаточного толуола. Но при столь эффективном массообмене происходит электризация, и порошкообразная полиакриловая кислота, заряжаясь статическим электричеством, в значительных количествах (до ≈ 35%) уносится в систему конденсации. Это привело не только к потерям продукта, но даже к забивкам холодильников-конденсаторов и вынужденным остановкам.

Удаление толуола путём фильтрации не эффективно: остаточный толуол трудно удаляется последующей промывкой летучими растворителями, потери которых достигают 50% и более. При этом длительные манипуляции и заключительная сушка в сушильных камерах привели к загрязнению конечного продукта различными механическими включениями, что недопустимо.

Учитывая все перечисленные факты, для удаления толуола был выбран метод его отгонки из аппарата-полимеризатора под вакуумом. Применение вакуума при остаточном давлении менее 12 мм рт.ст. позволило снизить температуру процесса и предотвратить «пригорание» полимера к стенкам аппарата. Для отработки технологического режима отгонки были проведены опыты. Источником нагрева служило электричество, конечный продукт – полиакриловая кислота анализировалась на содержа-



ние остаточного толуола путём его экстракции пентаном. Для этого навеска полиакриловой кислоты (≈ 10 г) растворялась в 100 мл дистиллированной воды, и полученные растворы трижды экстрагировались 50 мл пентана. Пентановые вытяжки соединялись, и пентан осторожно отгонялся на водяной бане. По массе остатка в перегонной колбе рассчитывалось содержание толуола.

Результаты и их обсуждение

Исходя из результатов коррозионных испытаний, приведенных в таблице 1, и учитывая сравнительно высокую температуру коррозионных испытаний, можно рекомендовать в качестве основного конструкционного материала нержавеющей сталь марки 1X18H10T, бронзу Бр. ОЦСН 3-7-5-1 и кислотоупорную эмаль. Для прокладочного материала подходит только фторпласт-4, так как паронит и резина при контактировании с акриловой кислотой становятся ломкими, крошатся и разрушаются. Сальниковая набивка, по-видимому, может быть выполнена из фторпластовых стружек. Из сравнения полученных данных (таблица 1) с коррозионными свойствами муравьиной и уксусной кислот [17] следует, что акриловая кислота – более агрессивная жидкость, даже не в чистом состоянии, а в виде 20%-ного раствора в толуоле. Этот факт необходимо учитывать при промышленной реализации процесса и поэтому в качестве аппарата-полимеризатора был выбран эмалированный аппарат.

Таблица 1

Скорость коррозии в среде 20%-ного раствора акриловой кислоты в толуоле при температуре 90°C

№ п/п	Наименование материала	Скорость коррозии, мм/год; (в скобках коррозия в баллах)	Примечания
1	Свинец	0.8 (7)	Пониженностойкий
2	Сталь 1X18H10T	0.9 (7)	Пониженностойкая
3	Сталь, Ст. – 5	12.3 (10)	Нестойкая
4	Бронза, Бр.ОЦСН 3-7-5-1	0.4 (6)	Пониженностойкая
5	Кислотоупорная эмаль	<0.1 (5)	Стойкая
6	Паронит УВ-10	>20 (10)	Нестойкий, крошится
7	Резина техническая листовая	>20 (10)	Нестойкая, ломкая
8	Фторпласт- 4	<0.1 (5)	Стойкий

Для успешного протекания процессов полимеризации и последующего удаления растворителя – толуола необходимо было выбрать источник тепла и произвести тепловые расчёты. Ввиду небольших объёмов промышленного оборудования (~ 40 литров) более предпочтительным источником тепла является электричество по сравнению, например, с паровым обогревом. Кроме того, при применении электричества можно более мобильно регулировать температурный режим.

Необходимое количество подводимой энергии рассчитывалось по формуле [15]:

$$Q = c_p \cdot m (t_k - t_n) \quad (1)$$

где: c_p – теплоёмкость реакционной массы (принимается по теплоёмкости толуола), равная 2060 Дж/кг·град [18];

m – масса толуола и акриловой кислоты на загрузку, равная 25 кг (4 кг акриловой кислоты и 21 кг толуола);

t_k – конечная температура реакционной массы, равная 100 °С;

t_n – начальная температура реакционной массы, равная 20 °С.

$$Q = 2060 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{С}} \cdot 25 \text{ кг} \cdot (100 - 20)^\circ\text{С} = 4120000 \text{ Дж}$$

Если учесть, что реакционная масса должна нагреться до температуры начала реакции, то есть до ~ 100 °С в течение одного часа, то потребная мощность нагревателя составит 4120000 Дж/час или $4120000/3600 = 1140$ Дж/с = 1140 Вт.

По окончании процесса полимеризации одним из вариантов удаления толуола может быть его отгонка. Поэтому необходимая величина теплового потока процесса отгонки составит:



$$Q_{\text{т.п.}} = \frac{21 \text{ кг} \cdot 97,5 \cdot 4190 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}}{2 \cdot 3600 \text{ с}} = 1198 \text{ Дж/с или Вт},$$

где: 21 – масса толуола, кг;

97,5×4190 – теплота испарения толуола при 60°C, Дж/кг [12, с. 815];

2 – продолжительность отгонки толуола, час.

Ввиду того, что величина теплового потока процесса отгонки больше, чем процесса нагревания исходного толуола на стадии полимеризации, дальнейшие расчёты производят по величине теплового потока процесса отгонки. Определим длину нихромовой проволоки электрического нагревательного элемента по выведенной нами формуле:

$$l = \frac{V^2 \cdot S}{Q_{\text{т.п.}} \cdot \rho} \quad (2)$$

где: V – напряжение питания однофазного тока, равное 220 в;

S – поперечное сечение нихромовой проволоки, мм²;

Q_{т.п.} – мощность теплового потока процесса, Вт;

ρ – удельное сопротивление нихрома, равное 1,1 Ом×мм²/м [13, с. 936]

Подставляем значения в формулу (2) и, учитывая, что Ом = $\frac{\text{В}}{\text{А}}$, а Вт = В×А, получаем:

$$l = 220^2 \text{ В} \times 2 \text{ мм}^2 / 1198 \text{ Вт} \times 1,1 \times \text{Ом} \times \text{мм}^2 / \text{м} = 73,2 \text{ м}.$$

Таким образом, на полимеризатор необходимо навить спираль из нихромовой проволоки сечением 2 мм и длиной 73,2 м. При этом плотность тока составит:

$$i = \frac{j}{S} = \frac{V}{R \cdot S} = \frac{V}{\rho \cdot S \cdot \frac{l}{S}} = \frac{V}{\rho \cdot l} = \frac{220 \text{ В}}{1,1 \text{ Ом} \cdot \frac{\text{мм}^2}{\text{м}} \cdot 73,2 \text{ м}} = 2,73 \frac{\text{А}}{\text{мм}^2}$$

Как показали предварительные опыты, данная величина плотности тока допустима, и перегорание нихромовой проволоки не будет иметь места. Перегорание нихрома, появление хрупкости возникает при плотности тока 8–10 А/мм² и выше.

Тепловой эффект процесса полимеризации акриловой кислоты составляет 77,4 Дж/моль [4, с.166], и данную теплоту необходимо отводить охлаждающей водой при помощи змеевика. Необходимая для этого поверхность теплообмена составит:

$$F = \frac{Q_{\text{т.эф.}} \cdot v}{(t_{\text{р.м.}} - t_{\text{охл.}}) \cdot K \cdot \tau} \quad (3)$$

где: Q_{т.эф.} – тепловой эффект полимеризации, кДж/моль;

v – количество молей акриловой кислоты, равное 4000г/72г/моль = 55,5 моль;

t_{р.м.} – температура реакционной массы, равная ~100 °С;

t_{охл.} – средняя температура охлаждающей воды, равная ~40 °С;

K – общий коэффициент теплоотдачи, составляющий для змеевиков 410 кДж/м²×час×°С [16, с. 275];

τ – продолжительность полимеризации, составляющая ~1 час.

Подставляем значения в формулу (3) и находим поверхность змеевика:

$$F = \frac{77,4 \text{ кДж/моль} \cdot 55,5 \text{ моль}}{(100 - 40)^\circ\text{С} \cdot 410 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot ^\circ\text{С}} \cdot 1 \text{ час}} = 0,174 \text{ м}^2$$

Учитывая тот факт, что процесс полимеризации может протекать неравномерно, поверхность охлаждения змеевика необходимо увеличить в 2 – 3 раза, чтобы был запас по теплосъёму.

Полученные выше расчётные данные были применены при конструировании и монтаже аппарата-полимеризатора акриловой кислоты: для этого типовую заводскую

эмалированную ёмкость снабдили мешалкой, электрообогревом и охлаждающим змеевиком. В качестве прокладочного материала применялся фторпласт-4.

В данном аппарате-полимеризаторе были проведены опыты по отгонке растворителя-толуола после окончания процесса полимеризации. Пары толуола конденсировались в водяном кожухотрубчатом теплообменнике – конденсаторе; вакуум создавался при помощи агрегата вакуумного золотникового АВЗ-20Д. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные по отгонке толуола

№ п/п	Остаточное давление, мм рт.ст.	Температура, °С		Содержание толуола в конечном продукте, масс. %	Примечание
		в кубе	в парах		
1.	100	75–112	70–45	0.18	«пригорание» к стенкам
2.	80	71–110	65–41	0.12	«пригорание» к стенкам
3.	50	68–105	64–38	0.09	«пригорание» к стенкам
4.	40	66–104	60–32	0.07	«пригорание» отсутствует
5.	25	59–100	51–27	0.03	«пригорание» отсутствует
6.	12	52–95	49–25	отсутствует	«пригорание» отсутствует
7.	8	50–88	41–22	отсутствует	«пригорание» отсутствует
8.	5	48–79	30–22	отсутствует	«пригорание» отсутствует

Отгонку растворителя-толуола (таблица 2) необходимо проводить при остаточном давлении 5–12 мм рт.ст. и температуре в кубе 48–95°С, так как при более высокой температуре возможно стеклование полиакриловой кислоты (особенно в конце процесса отгонки толуола).

Экспериментальные данные были проверены на опытно-промышленной установке. С целью рационализации процесса, отгонка толуола протекала при переменном режиме: вначале при температуре в кубе 95–100°С и остаточном давлении 230–300 мм рт.ст. отгонялась половина толуола-растворителя; далее постепенно снижалась температура и остаточное давление; заканчивался процесс отгонки при температуре в кубе 60–80°С и остаточном давлении 4–5 мм рт.ст.

С учётом полученных экспериментальных данных на опытно-промышленной установке Белгородского университета была наработана партия полиакриловой кислоты, которую применили для приготовления композитов.

Выводы

1. Разработана технология получения полиакриловой кислоты путём свободно-радикальной полимеризации акриловой кислоты в растворителе-толуоле при температуре 103–106°С в присутствии инициатора α, α' -азобис(изобутиронитрила) с последующей вакуумной отгонкой толуола при конечном остаточном давлении 4–5 мм рт.ст. и переменном температурном режиме 100–70°С.

2. В отличие от получаемой за рубежом полиакриловой кислоты в виде водного раствора, полиакриловая кислота, получаемая по разработанному отечественному процессу, является мелкодисперсной, порошкообразной, легко дозируемой и стабильной при хранении. Всё это благоприятно влияет на процесс приготовления биосовместимых композитов на её основе для терапевтической стоматологии.

3. На опытно-промышленном заводе «ВладМиВа» освоено производство семи стоматологических материалов на основе полиакриловой кислоты, вырабатываемой по технологии БелГУ.

Список литературы

1. Чуев В.П., Бузов А.А., Кузьмина Е.А. Стоматологическая программа // Сборник стоматологических материалов, выпускаемых фирмой «ВладМиВа». – Белгород, 2005. – 216 с.



2. Патент РФ № 2.266.918, МПК С08F 120/06. Способ получения полиакриловой кислоты / Перистый В.А., Чуев В.П., Никитченко В.М. Заявлен 30.06.2004; опубликован 27.12.2005. Бюл. № 36.
3. Гаупман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия / Пер. с нем. Под ред. проф. Потапова В.М. – М.: Химия, 1979. – 831 с.
4. Брацихин Е.А. Технология пластических масс. – Л.: Госхимиздат, 1963. – 600 с.
5. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. – М.: Химия, 1977. – 381 с.
6. Коршак В.В. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. – М.: Изд. АН СССР, 1953. – 280 с.
7. Стрелихеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1966. – 392 с.
8. Оудиан Д. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 571 с.
9. Пакшвер Э.А. Карбоцепные синтетические волокна. – М.: Химия, 1973. – 420 с.
10. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. – М.: Химия, 1977.
11. Платэ Н.А., Шибаяев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. – М.: Химия, 1980. – 450 с.
12. Патент РФ № 2031097, МПК С08F 120/56. Способ получения полиакрилового геля / Есинобу Харуна (JP), Акито Яно (JP). Заявлен 22.05.1989; опубликован 20.03.1995.
13. Патент РФ № 1557982, МПК С08F 120/06. Способ получения водных растворов полиакриловой кислоты / Лукина Е.Н., Мирошниченко С.В.. Заявлен 11.12.1987; опубликован 25.07.1995.
14. Справочник сернокислотчика / Под ред. К.М.Малина. – М.: Химия, 1971. – 774 с.
15. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.Э. Процессы и аппараты химической технологии. – М.: ГХИ, 1962. – 847 с.
16. Пери Дж. Справочник инженера-химика / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1969. – Т.1. – 693 с.
17. Справочник химика / Под ред. Т.П. Никольского. – М.;Л.: Химия, 1966. – Т.5. – 973 с.
18. Справочник химика / Под ред. Т.П. Никольского. – М.: Химия, 1966. – Т.1. – 1070 с.

THE DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF POLYACRYLIC ACID PRODUCTION FOR DENTISTRY

**V.A. Peristy¹,
L.F. Peristaya¹,
V.P. Chuev²**

¹Belgorod State University
Pobedy St., 85, Belgorod,
308015, Russia
E-mail: peristaya@bsu.edu.ru
²Firm «VladMiVa»
Studencheskaya St., 19, Bel-
gorod, 308003, Russia
e-mail: postmas-
ter@vladmiva.ru

The technology of polyacrylic acid production has been developed. Experimental batches of polyacrylic acid were obtained on the pilot plant equipment of chemical technology at the Belgorod state university. They passed successful pilot tests as biocompatible composite materials at the experimental plant «VladMiVa»

Key words: polyacrylic acid, toluene, polymerization, composites, biocompatibility.