

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

Химия және химиялық технология факультеті

**Органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер химиясы және
технологиясы кафедрасы**

5-дәріс

**Полистирол шикізаты – стиролды өндірісте алу, сақтау,
ингибиторлары. Стиролды массада (блокта),
эмульсиялық, суспензиялық полимерлену процестері,
артықшылықтары мен кемшіліктері.**

**6B07104 – «Органикалық заттардың химиялық технологиясы»
білім беру бағдарламасы**

Доцент

Токтабаева А.К.

- **Дәріс мақсаты:**

- Студенттерге полистирол алу процесінің теориялық негіздерін және стирол мономерінің қасиеттерін түсіндіру;
- Стиролды алу, сақтау және тасымалдау кезінде қолданылатын ингибиторлардың рөлін талдау;
- Полимерленудің әртүрлі әдістерін (массалық, суспензиялық, эмульсиялық) және олардың артықшылықтары мен кемшіліктерін қарастыру;
- Полистиролдың физика-химиялық және технологиялық қасиеттерін, қолданылу бағыттарын түсіндіру.

- **Дәріс жоспары:**
- Полистирол алу үшін қолданылатын бастапқы шикізат — стирол.
- Стиролды өндіру, сақтау және ингибиторлар.
- Полимерлену механизмдері:
 - радикалды полимерлену;
 - иондық полимерлену.
- Полимерлену әдістері:
 - массалық (блоктық) полимерлену;
 - суспензиялық полимерлену;
 - эмульсиялық полимерлену.
- Әдістердің технологиялық ерекшеліктері, артықшылықтары мен кемшіліктері.
- Полистиролдың қасиеттері мен қолдану салалары.

- Стирол органикалық қосылыс химиялық формуласы $C_6H_5CH=CH_2$ болып табылады. Бұл бензол туындысы, бұл түссіз май сұйықтық Қосылыс, бірақ ескірген үлгілер сарғыш болып көрінуі мүмкін. оңай буланып, тәтті иіске ие, дегенмен, жоғары концентрацияда жағымсыз иіс болады.
- Қайнау температурасы – 145,5 С, балқу температурасы - -30,6 С, тығыздығы 906 кг/м³. Суда ерімейтін, бензолмен, диэтил эфирімен, және басқа органикалық қосылыстармен араласады.

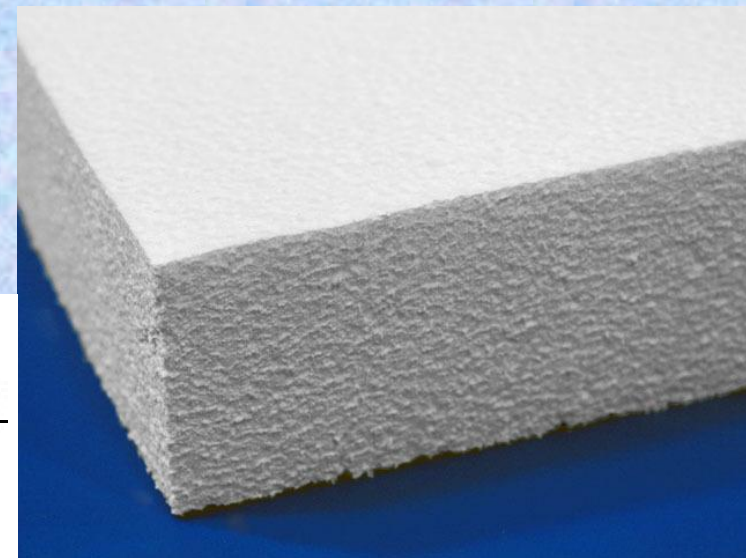
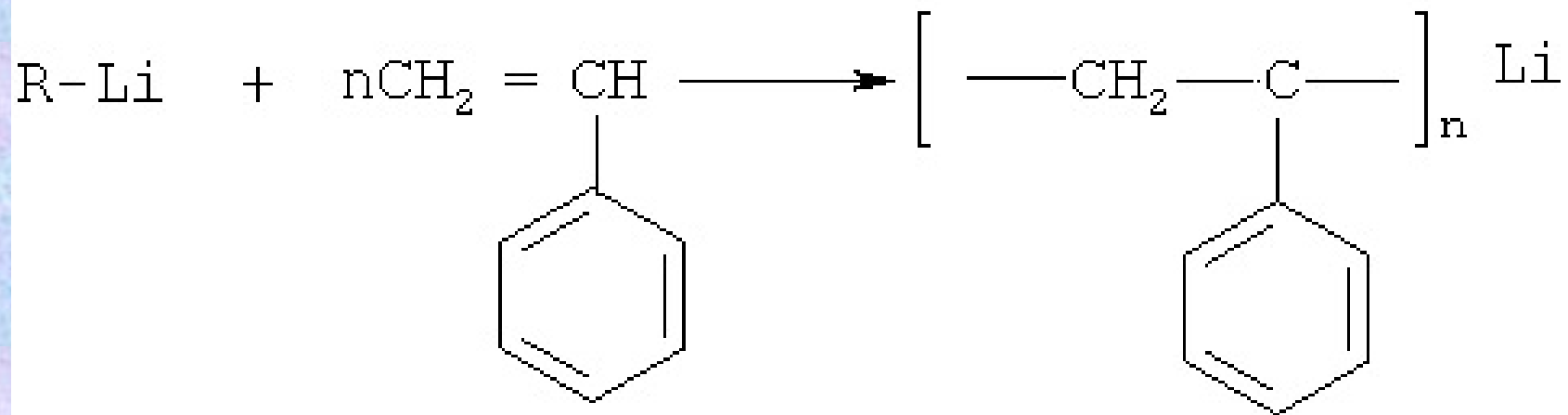


- Стирол бөлме температурасында оңай полимереленеді. Сондықтан оған сақтауда және тасымалдауда оған ингибиторлар қосады, әдетте — гидрохинон.
- Стиролдың полимерленуі радикалды және ионды механизммен жүреді.
- Радикалды механизм бойынша стиролдың полимерленуі келесі өндірістік әдістермен алынады: блокты (массада) толық конверсиясымен, блокты (массада) толық емес конверсиясымен, суспензионды, блокты-суспензионды және аз мөлшерде эмульсионды.



- Өнеркәсіпте полистиролды негізінен стиролды бос радикалды полимерлеу арқылы, белгілі әдістерді қолдана отырып алады: блоктық, эмульсия, суспензия және еріткіштерде. Ең көп қолданылатын әдістер блоктық және эмульсиялық полимерлеу.
- Стиролды полимерлеудің блоктық әдісі. Стиролды көлемді түрде полимерлеу процесі (блок әдісі) мерзімді түрде де, үздіксіз түрде де, әдетте екі кезеңде жүзеге асырылады: біріншіден, 30–35% полистирол бар стиролдағы полимердің сиропты ерітіндісі алынады. ; содан кейін 0,5-1% стирол бар дайын полимер түзіледі,

Полистиролды блоқты әдіспен алу



Блокты полистиролды стиролды блокты полимерлеу арқылы алады. Массада (блокта) стиролдың полимерленуі қазір кеңінен қолданылады. Ол инициатордың қатысуымен және олсыз жүзеге асырылуы мүмкін.

Радикалды механизм бойынша полимерлену инициаторлары әдетте бензоил асқын тотығы, азобизизобутир қышқылы динитрил және т.б.

инициаторлардың ыдырау өнімдері полистирол макромолекулаларының құрамына енеді, нәтижесінде диэлектрлік мәні жоғары полистиролды осы әдіс бойынша алу мүмкін емес.

Өнеркәсіпте жоғары таза полистиролды алу үшін мономерді полимерлеуді инициаторсыз (термиялық полимерлеу) жүргізеді.

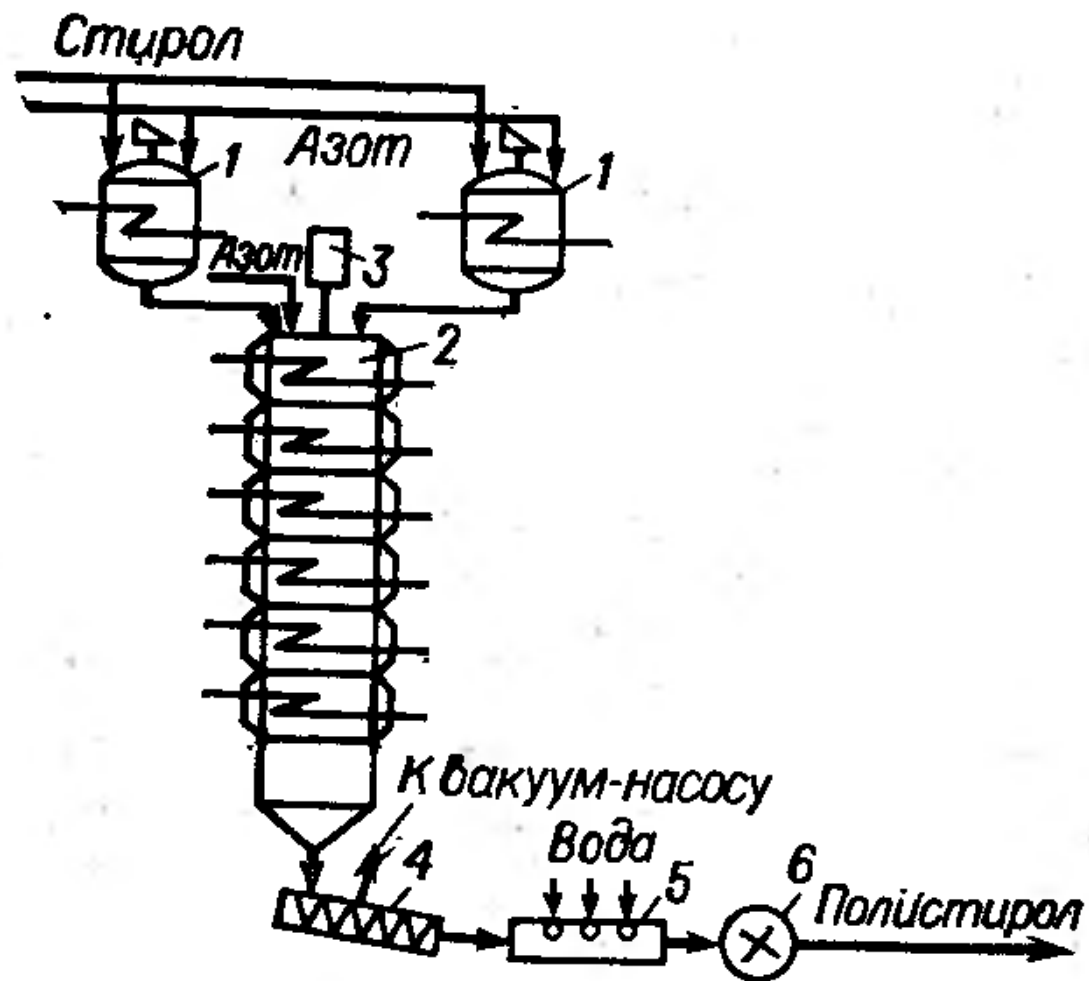


Рис. V. 1. Техническая схема блочной полимеризации стирола с полной конверсией:
 1—форполимеризаторы; 2—колонна; 3—обратный холодильник; 4—экструдер; 5—ванна охлаждения; 6—гранулятор.

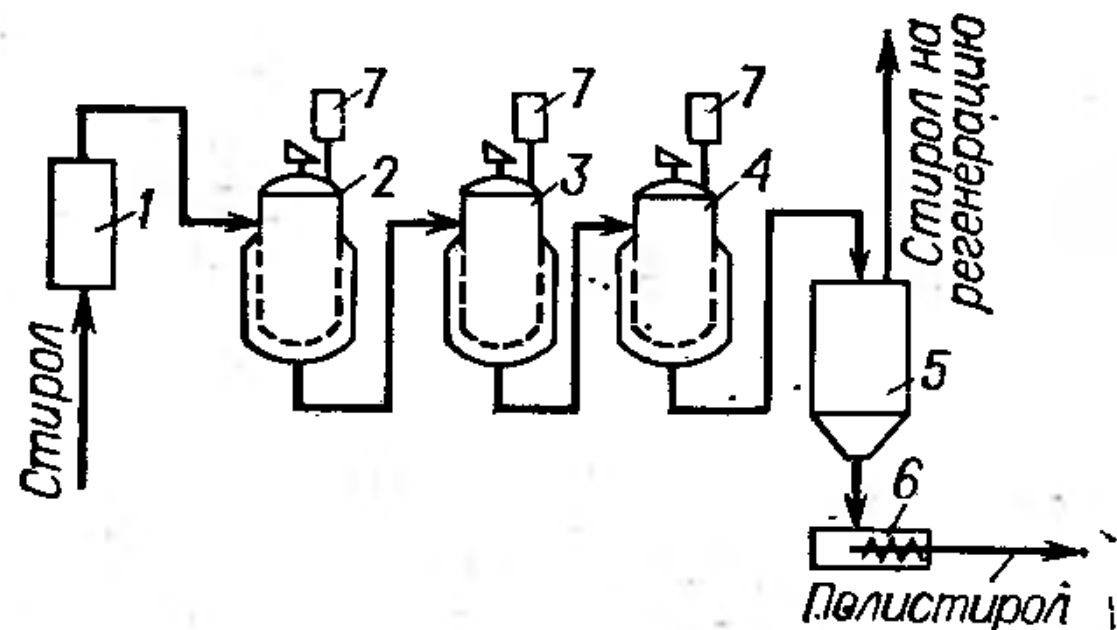


Рис. V. 2. Техническая схема блочной полимеризации стирола с неполной конверсией
 1—теплообменник; 2, 3, 4—полимеризаторы; 5—вакуумная камера; 6—экструдер-гранулятор; 7—обратные холодильники.

- Жаңа тазартылған стирол қалақшалы араластырғыштармен және қыздыру катушкаларымен жабдықталған екі алюминийді алдын ала полимерлеу реакторларына (приполимеризаторларға) 1 түседі. Алдын ала полимерлеу термиялық жолмен (инициаторларсыз), азот астында жүргізіледі және полимер мөлшері шамамен 30% болғанша 80°C температурада шамамен 30 сағатқа созылады.
- Алдын ала полимеризаторлардан стиролдағы полистирол ерітіндісі соңғы полимерлеуге арналған 2-бағанға түседі, ол алты немесе тоғыз бір-бірін біріктергіштерден тұрады. Жоғарғы біріктіргіш көйлек (рубашка) арқылы қызады. Қалғаны - жейделер (рубашка) мен катушкалар арқылы қызады. Дифенил қоспасы немесе дитолилметан жейделер (рубашка) мен катушкаларда жылу тасымалдағыш ретінде қолданылады. Полимерлену температурасы біріншіде 100-ден соңғы біріктіргіште 230-235 С-қа дейін көтеріледі. Буланатын стирол кері тоңазытқышта 3 конденсацияланады және колоннаға қайтарылады. Колоннаның конустық түбінен балқытылған полистирол полимерленбеген стиролды кетіру үшін вакуумды сорғышпен жабдықталған экструдерге 4 түседі. Полистирол экструдерден штангалар түрінде шығады, ол 5-ваннада сумен салқындатылып, 6-ші түйіршікте түйіршіктерге кесіледі.

- Соққыға төзімді полистиролды алғаннан кейін стиролдағы полибутадиенді резеңке ерітіндісі форполимеризаторларға беріледі.
- Тауарлы полистиролдағы қалдық мономердің мөлшері тағамдық өнімдер үшін 0,3% және басқа сорттар үшін 1,5% аспауы керек.
- Стиролды полимерлеудің сипатталған әдісінің негізгі кемшіліктері реакция массасының жоғары тұтқырлығына және процестің ұзаққа созылуына байланысты жылуды алудың қиындығы (стиролдың полимерлену жылуы 685 кДж/кг құрайды), себебі түрлендіру 97-98%, процесс өте баяу жүреді.

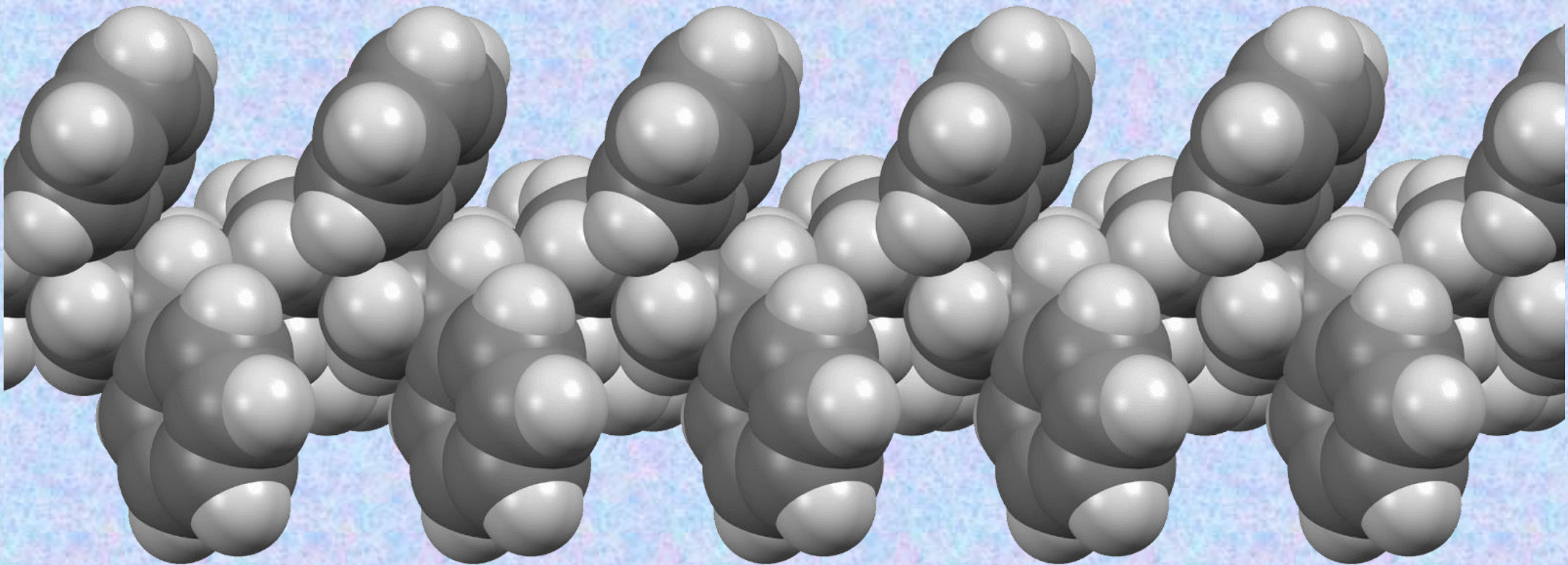
- Полистиролды толық емес түрлендіру (сурет) әдісімен алған кезде стирол немесе стиролдағы ерітінді жылу алмастырғыш 1 арқылы мөлшерлеуші сорғымен үздіксіз беріледі, онда оны 80-100 С-қа дейін 2 реакторда қыздырады, содан кейін тісті насоспен 3 және 4 реакторларға ретімен айдайды. Реакторлар - қышқылға төзімді болаттан жасалған көлемі 15-20 м³, күртешелермен, араластырғыштармен және ағынды конденсаторлармен жабдықталған құрылғылар 7. Полимерлеу келесі режим бойынша жүреді:

	1-ші реактор	2-ші реактор	3-ші реактор
Температура, 0С	120-140	160	180
Конверсия (соңғы), %	40-50	80	90
Уақыт, сағат	2	2	2

- Реакцияның жылуын кетіру көйлектер (рубашка) арқылы және стиролдың булануына байланысты болады. Соңғы реактордан полистирол балқымасы мен полимерленбеген стирол 5-вакуумдық камераға айдалады, онда 0,7-5 кПа қалдық қысымда және 190-200 0С температурада стирол дистилденеді, регенерацияға жіберіледі және содан кейін циклге оралады; вакуумдық камерада 5 полистирол балқымасы түйіршіктеу үшін экструдерге 6 түседі.
- Процесті толық емес түрлендірумен жүргізу бірқатар артықшылықтарға ие, олардың негізгілері:
 - 1) Бір бірлікте полистирол жылына 15-25 мың тоннаны құрайтын жоғары өнімділік, ал толық конверсиялау әдісімен жылына 5 мың тоннадан аспайды;
 - 2) Полимердің молекулалық салмағы жоғары және полидисперстілігі төмен, өйткені процесс төмен температурада жүреді.

- Стиролды блокты түрде полимерлеудің периодты әдісіне тән кемшіліктер нашар жылу өткізгіштікпен және түзілген блоктың тұтқырлығының жоғарылауымен, сонымен қатар блокта қиын жойылатын реакцияға түспеген мономердің болуымен байланысты. Стиролды полимерлеу процесінің экзотермиялық болуына байланысты блоктың ішінде жергілікті қызып кету пайда болады, бұл осы аймақтарда полимердің полидисперстілігін арттыратын төмен молекулалық полистирол өндірісіне әкеледі. Блок ішіндегі жоғары температурада полимер деструкцияға ұшырайды, соның нәтижесінде молекулалық салмақты азайтумен қатар қалдық мономердің мөлшері артады. Соңғысының айтарлықтай мөлшері полистиролдың қасиеттерін айтарлықтай нашарлатады, жұмсарту температурасын және ескіруге төзімділікті төмендетеді (әсіресе күн сәулесінің әсерінен).

- Реакцияланбаған мономердің көп мөлшерінің болуы полимердің бұлыңғырлануын және крекингін (стиролдың жер бетіне көшуі нәтижесінде) және оның біртіндеп ұшуын тудырады.



- **Эмульсиялық полистирол өндірісі**

- Өнеркәсіпте эмульсиялық полистиролды эмульсияда стиролды үздіксіз полимерлеудің технологиялық схемалары жасалғанымен, негізінен периодты әдіспен өндіріледі. Эмульсиялық полистирол өндірісін үздіксіз схемаға көшіру улы заттармен ластанған ағынды сулардың көп болуынан, сонымен қатар оны кептіру кезінде ұнтақталған полистиролдың айтарлықтай бөлінуіне байланысты қиын.
- Эмульсиялық полистиролды кептіру кезеңі өте еңбекті қажет етеді және оны үздіксіз кептіргіштерде (атап айтқанда, сұйық қабатта) өнімнің үлкен жоғалуына байланысты жүзеге асыру іс жүзінде мүмкін емес; сонымен қатар, алынған полимер бөлшектердің өлшемі бойынша өте гетерогенді, бұл оның қасиеттерін айтарлықтай нашарлатады.

- **Эмульсиялық полистиролды кезеңді түрде алудың технологиялық процесі келесі кезеңдерден тұрады:**
- шикізатты дайындау (мономерді тазарту, инициаторды, эмульгаторды және полимер коагуляциясына электролитті еріту),
- стиролдың полимерленуі,
- полистиролды коагуляциялау (тұндыру),
- полимерді жуу және центрифугалау,
- полимерлі кептіру,
- полистиролды скрининг және түйіршіктеу,
- дайын өнімді орау және орау.

- Полимерлеу алдында ингибитор мономерден алынады (5–10% сілті ерітіндісімен жуу арқылы, содан кейін сілтіні сумен жуу арқылы).
- Полимерлеу үшін минералсызданған су қолданылады, өйткені суда тұздардың болуы, біріншіден, эмульсияның тұрақтылығын төмендетеді, екіншіден, полимерді ластайды, оның диэлектрлік қасиеттерін нашарлатады.
- Алынған латексті коагуляциялау үшін өнеркәсіпте калий алюминийі жиі қолданылады.

- Төменде полистирол эмульсиясының типтік құрамы берілген (салмақ бойынша бөліктерде):
- Стирол – 100
- Су - 200-300
- Эмульгатор (натрий олеаты) - 1-3
- каустикалық сода - 0,2
- Инициатор – 0,25-0,5
- Периодты әдіспен эмульсиялық полистиролды алу процесінің технологиялық схемасы суретте көрсетілген.

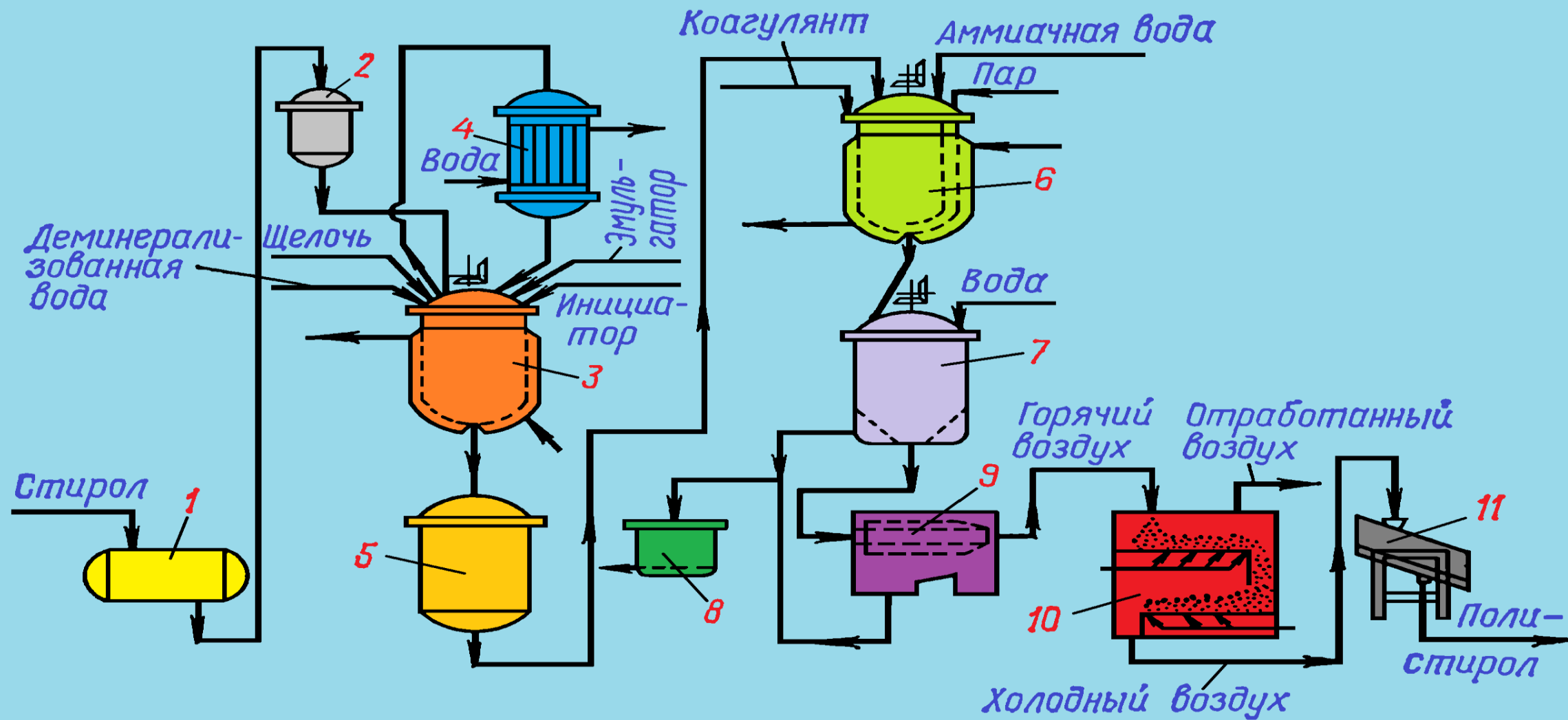


Схема процесса производства эмульсионного полистирола периодическим способом:

1 — хранилище стирола; 2 — мерник; 3 — полимеризатор; 4 — холодильник кожухотрубный; 5 — промежуточная емкость; 6 — осадитель; 7 — промыватель полистирола; 8 — ловушка; 9 — центрифуга НОГШ; 10 — сушилка с кипящим слоем; 11 — вибрационное сито.

- Стирол күртешемен, араластырғышпен және кері тоңазытқышпен жабдықталған полимеризаторға 5 түседі. Полимеризаторға алдын ала 50 ° С дейін қыздырылған минералсыздандырылған су, ал араластыру арқылы эмульгатор және натрий гидроксиді ерітіндісі беріледі. Реакция қоспасын араластырғаннан кейін полимеризаторға инициатордың судағы ерітіндісі де енгізіледі. Қоспа 65-70 ° С дейін қызады. Температураның одан әрі 85–95°С дейін жоғарылауы экзотермиялық реакцияның жылуы бөлінуіне байланысты болады. Процестің жалпы ұзақтығы 5-6 сағатты құрайды; қалдық мономердің мөлшері 0,5%-дан аспайды.

- Алынған өнім - жұқа дисперсті тұрақты суспензия. Полистиролды бөлу үшін суспензияны калий алюминийінің ерітіндісімен коагуляциялайды, бұл ортаның рН мәнін 5,5-6,0 дейін жеткізеді. Ол үшін реакциялық қоспаны тұндырғышқа 6 баяу береді, оның құрамында алюминий ерітіндісі бар. Қоспаны өткір бумен үрлеп, 75–85°С дейін қыздырып, 1,5/–2 сағат араластырады, аммиак суын қосады, ерітіндіні бөліп, полимерді ыстық сумен жуады.

- Полимер тұндырылғаннан кейін ерітінді ағынды суларды тазарту жүйесіне жіберіледі. Аппаратта 7 жуылады және центрифугада 9 судан сығымдалады, полистирол кептіргішке 10 беріледі. Кептіру сұйық төсемді кептіргіштерде, сондай-ақ бұрандалы саптамасы бар құбыр болып табылатын пневматикалық кептіргіштерде жүргізіледі. Қалдық ылғалдылық 0,5% аспауы керек. Кептірілген полистирол вибрациялық електен 11 електен өткізіліп, қаптамаға жіберіледі.

- Егер эмульсиялық полимер көбікті полистирол өндіруге арналған болса, онда електен өткізгеннен кейін ол ұсақ ұнтақ түріндегі тауарлық өнім ретінде шығарылады. Басқа жағдайларда, скринингтен кейін полистирол түйіршіктелуге ұшырайды.
- Түйіршіктеу мақсаты, әрі қарай өңдеуге жарамды жартылай фабрикат алумен қатар, айдау әдісімен өңдеуді жеңілдету үшін ішінара ыдырау салдарынан молекулалық салмақты азайту болып табылады. Бұл эмульсиялық полистиролдың молекулалық салмағы шамамен 1 000 000 және бүркумен құю сұйықтығы өте төмен болғандықтан.

- Эмульсиялық полимерлеу үздіксіз әдіспен полимерлеу, тазарту және полимерді кептірумен байланысты операциялардың бүкіл кешені орындалатын аппараттар жүйесі болып табылатын қондырғыларда жүзеге асырылады.
- Полимерлеу процесі тотығу-тотықсыздану жүйелері – изопропилбензол гидропероксиді (тотықтырғыш) және натрий сульфиті (тотықсыздандырғыш) болған кезде «идеалды» араластыру құрылғыларының каскадында жүреді. Натрий олеаты эмульгатор ретінде қолданылады.

- Эмульсия араластырғышпен жабдықталған тот баспайтын болаттан жасалған бөлек аппаратта дайындалады, оған минералсыздандырылған су, эмульгатор, инициатор және стирол мөлшерлеуші сорғылармен үздіксіз беріледі. Дайындалған эмульсияға тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш енгізіледі. Қоспа қыздырғышта $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ дейін қызады және полимеризаторлар каскадының бірінші аппаратына жіберіледі. Полимеризаторлар араластырғыштармен және күртешелермен жабдықталған эмальданған аппарат, оларда қажетті реакция температурасын ұстап тұру үшін қыздырылған су айналады.
- Полимерлеу 50 -ден бастап $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ -қа дейін бірінші аппараттан соңғысына дейін температураның біртіндеп жоғарылауымен жүзеге асырылады. Қажет болса, реакцияның артық жылуы латекспен жойылады, ол үшін оны сыртқы жылу алмастырғыш арқылы айналдыруға болады.

- Полимеризаторлардағы реакцияны бақылау құрамындағы бос стиролмен жүзеге асырылады. Соңғы аппараттың шығысында қоспадағы әрекеттеспеген стиролдың мөлшері 3%-дан аспауы керек.
- Соңғы полимеризатордан алынған латекс ұйығыш аппаратқа үздіксіз түседі, оған қоспаны сұйылту үшін калий алюминий ерітіндісі мен су беріледі. Содан кейін алынған сулы суспензия тірі бумен қыздырылған аппаратқа жіберіледі, онда бөлшектер үлкейтіледі және қалған бос мономер тазартылады.

- тараптандырылғаннан кейін және 45°C дейін салқындатылғаннан кейін полистиролды үздіксіз центрифугада сығып алып, сол центрифугада минералсыздандырылған сумен бірнеше рет жуады.
- Құрамында шамамен 60% ылғалдылығы бар жуылған полистирол үздіксіз кептіргіштерге (мысалы, сұйылтылған төсек кептіргіштерге) беріледі және 0,5% -дан аспайтын қалдық ылғалдылыққа дейін кептіріледі.

Полстиролды суспензионды әдіспен өндіру

- Стиролдың суспензиялы полимерленуі кең таралды. Процесті сулы ортада жүргізудің арқасында жылу реактордың қапшығы (рубашка) арқылы оңай жойылады, бұл көлемі 10-50 м³ және одан да көп аппараттарды пайдалануға мүмкіндік береді. Процесс оңай реттеледі, сондықтан бір аппаратта әртүрлі сорттағы полистиролды шығаруға болады; осылайша, процесс үлкен технологиялық икемділікпен сипатталады. Суспензионды полимерлеудің үздіксіз процесін жүзеге асыру полимерді араластырғыш пен аппараттың қабырғаларына суспензия мен жабыстырудың жеткіліксіз тұрақтылығымен қиындатады, бірақ партиялық реакторлар өздерінің үлкен өлшемдеріне және процестің қарқындылығына байланысты жоғары өнімділік береді.

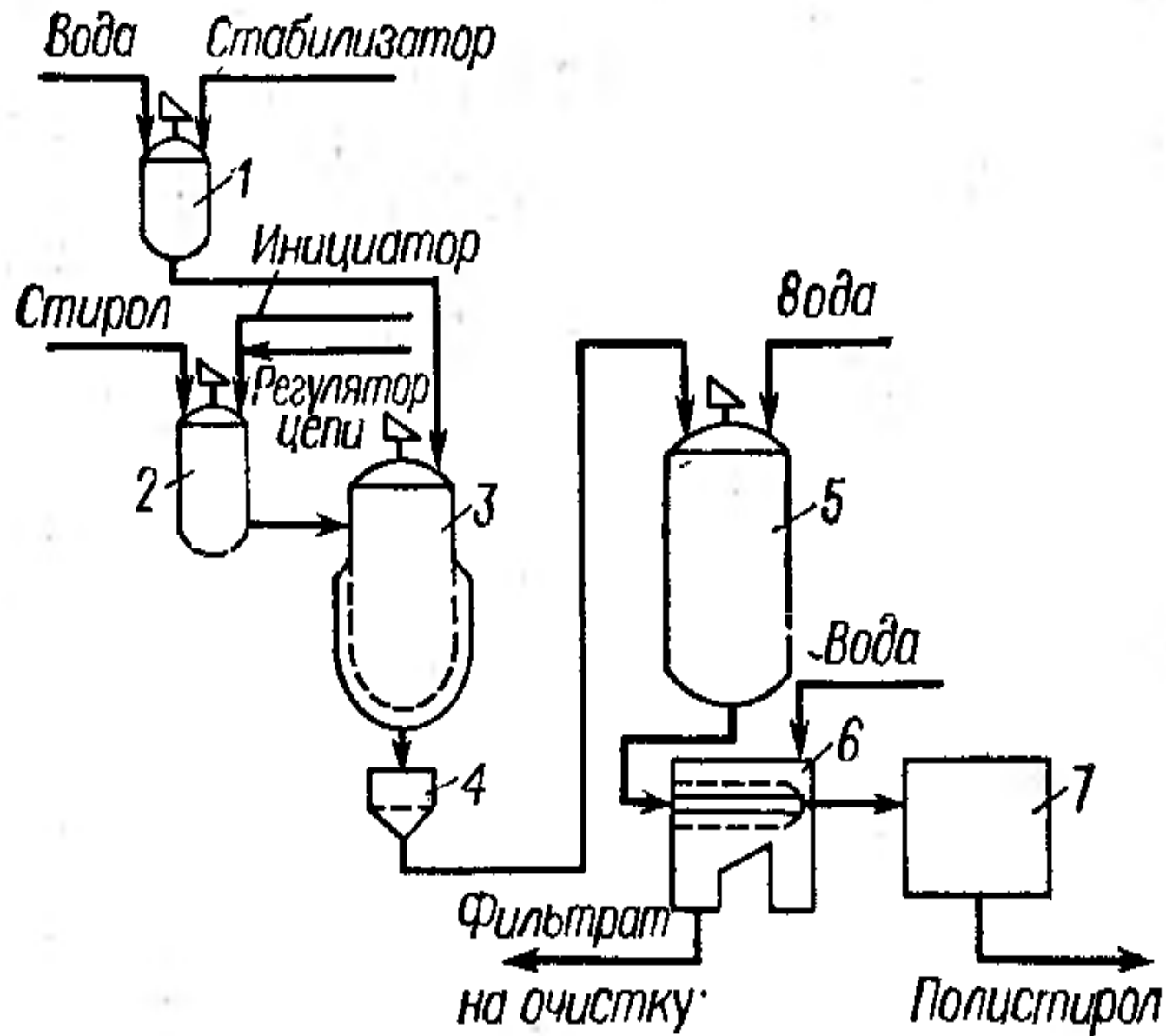


Рис. V.3. Технологическая схема производства полистирола суспензионным методом:

1, 2—смесители; 3—реактор; 4—сито; 5—промежуточная емкость; 6—центрифуга; 7—сушилка.

- Периодтық әдіспен суспензиялы полистиролды алу процесі келесі негізгі операциялардан тұрады: шикізатты дайындау, компоненттерді араластыру, полимерлеу, жуумен сүзу, кептіру.
- Шикізатты дайындау тұрақтандырғыштың сулы ерітіндісін, суспензияны, сондай-ақ инициатор ерітіндісін және стиролда еритін басқа қоспаларды (молекулалық салмақ реттегіштер, майлау материалдары және т.б.) дайындаудан тұрады. Органикалық және бейорганикалық суспензияны тұрақтандырғыштар қолданылады: поливинил спирті, магний және алюминий гидроксидтері және т.б. Полимерлеу инициаторлары - пероксидтер (бензоил, лаурил және т.б.) немесе азобизизобутир қышқылының динитрилі. Төменде 6 сағаттық құрамдас бөліктерге арналған шамамен жүктеу жылдамдығы берілген, бөлшек (массасы):

	ч.(масс.)		ч.(масс.)
Стирол	100	Стабилизатор	0,1-5,0
Су	100-200	Инициатор	0,1-1,0

- 1 және 2 араластырғыштарда дайындалған 3 реакторға тұрақтандырғыш пен мономерлік фазаның сулы ерітіндісі жүктеледі. Реактор қышқылға төзімді болаттан жасалған күртеше және қалақшалы араластырғышы бар тік цилиндрлік аппарат болып табылады. Көбінесе көлемі 10-30 м³ реакторлар. Стиролды полимерлеу 50-130 С температурада 9-12 сағатта жүргізіледі. Процесс режимі алынған полистиролдың сортына байланысты ерекшеленеді.
- Алынған суспензия ірі кесектерді ұстайтын елеуіш 4 арқылы аралық ыдысқа 5 ағызылады. Сумен сұйылтылғаннан кейін сұйықтықты жоғарылату үшін суспензия центрифугаға 6 түседі, онда полимер сығымдалады және жуылады. Ылғалды полистирол ауа кептіргішіне 7 беріледі.

- Стиролды суспензияны полимерлеу процесінің артықшылықтары
- 1. Блоктық полимермен салыстырғанда полистирол суспензиясының реттелетін молекулалық салмағы және біршама тар молекулалық – массалық таралуы оның жоғары соққыға төзімділігін және ыстыққа төзімділігін тудырады.
- 2. Полистирол суспензиясының дайын өнімдегі қалдық мономер мөлшері (Ст) аз – 0,1%, бұл оны тамақ өнімдерімен жанасатын өнімдер өндірісінде пайдалануға мүмкіндік береді.
- 3. Суспензиялық полистирол, оның құрамында қоспалар болса да, олар полистиролдан оңай жуылады және өнімділік қасиеттеріне әсер етпейді.
- 4. Полимерлеу экзотермиялық реакциядан жылуды кетіруді жеңілдететін сулы ортада жүргізіледі.

- Суспензионды полимерлеудің негізгі кемшіліктері:
- 1.Көп сатылы процесс.
- 2. Тазалауды қажет ететін ағынды сулар түзіледі.
- 3. Стиролдың суспензиялы полимерлену процесін үздіксіз схемаға көшіру қиын.
- 4. Араластырғышқа және аппараттың қабырғаларына полистиролдың жабысуынан суспензияның төмен тұрақтылығы. Сондықтан өнеркәсіпте бұл әдіс периодтық схема бойынша жүргізіледі.

1.Сополимеры

2.

Аббревиатура

ABS

ASA

HIPS

MABS

SAN

SBS

SEBS

Расшифровка по-русски

АБС-пластик

АСА-сополимер

ПС высокой ударной прочности, УПС

Прозрачный АБС

САН

Стирол-бутадиен-стирольный
термоэластопласт

Стирол-этилен-бутилен-стирольный
термоэластопласт

- **Қорытынды**

- Полистирол — кеңінен қолданылатын аморфты термопластикалық полимер, ол жоғары қаттылыққа, мөлдірлікке және электр оқшаулағыш қасиеттерге ие. Массалық, суспензиялық және эмульсиялық полимерлену процестері өндірісте стиролды әртүрлі түрдегі полистирол алу үшін қолданылады. Массалық полимерлену — ең таза өнім береді, бірақ жылу алмасу баяу жүреді; суспензиялық әдіс — өндірістік тұрғыдан тиімді, ал эмульсиялық әдіс — майда бөлшекті полимер алуға қолайлы. Полистирол бұйымдары тұрмыстық техникада, құрылыс материалдарында, медицинада, электроникада және орау индустриясында кеңінен қолданылады.

- **Әдебиет:**
- Дәуітбаев М.Т. *Полимерлерді өңдеудің технологиясы мен теориялық негіздері.* — Алматы, 1993. — 114 б.
- Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. *Основы технологии переработки пластмасс.* — М.: Мир, 2006. — 600 с.
- Коршак В.В. *Технология пластических масс.* — М., 1978.
- Липатов Ю.С. *Физико-химические основы наполнения полимеров.* — М.: Химия, 1991.
- Басов Н.И. *Техника переработки пластмасс.* — М., 1980.
- Крыжановский В.К. *Производство изделий из полимерных материалов.* — М., 2004.
- Талмур Т. *Теоретические основы переработки полимеров.* — М., 1985.
- Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. *Технические свойства полимерных материалов.* — СПб: Профессия, 2003. — 240 с.

**Назарларыңызға
рахмет!**