

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер химиясы
және технологиясы кафедрасы

3-дәріс

Полиэтилен. Бастапқы шикізат, алу тәсілдері мен оның сапасына қойылатын талаптар. Төмен және жоғары қысымда этиленнің полимерленуі. Полимерлену жағдайының, полимердің қасиеттерінің катализаторлық комплекстің құрамына тәуелділігі.

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

Доцент

Токтабаева А.К.

Дәріс мақсаты:

Студенттерге полиэтилен алу әдістерінің теориялық негіздерін, полимерлену процесінің ерекшеліктерін және оған әсер ететін факторларды түсіндіру. Төмен және жоғары қысымда этиленнің полимерлену механизмдерін, катализаторлардың рөлін және олардың полимер қасиеттеріне әсерін талдау. Полиэтиленнің сапасына қойылатын негізгі талаптарды, сондай-ақ өндірістік және зертханалық жағдайда қолданылатын технологиялық тәсілдердің артықшылықтары мен кемшіліктерін талдау.

Дәріс жоспары:

- Полиэтилен алу үшін қолданылатын бастапқы шикізаттар.
- Этиленнің физика-химиялық қасиеттері.
- Полимерлену процесінің жалпы сипаттамасы.
- Этиленнің төмен қысымда полимерленуі.
- Этиленнің жоғары қысымда полимерленуі.
- Радикалды полимерлену механизмі.
- Реакция шарттары мен алынатын полиэтилен түрлері.
 - Полимерлену жағдайларының полиэтиленнің тығыздығына және қасиеттеріне әсері.
 - Полиэтилен сапасына қойылатын талаптар және қолданылу салалары.

Негізгі сұрақтар

1. Полиэтилен алу үшін қолданылатын бастапқы шикізаттар және олардың қасиеттері.
2. Этиленнің физика-химиялық сипаттамалары және полимерленуге бейімділігі.

3. Этиленнің радикалды және координациялық полимерлену механизмдерінің айырмашылығы.

4. Жоғары қысымда полиэтилен алу процесінің негізгі кезеңдері мен ерекшеліктері.

5. Төмен және орташа қысымда полиэтилен алу әдістері, қолданылатын катализаторлар.

6. Полимерлену жағдайларының (қысым, температура, катализатор концентрациясы) полиэтиленнің тығыздығына және молекулалық массасына әсері.

7. ЖҚПЭ, ОҚПЭ және ТҚПЭ айырмашылықтары мен қолдану салалары.

8. Полиэтиленнің сапасына қойылатын талаптар және оның бақылау әдістері.

9. Өндірістік процестегі қауіпсіздік шаралары мен технологиялық ерекшеліктер.

Қысқаша тезис

Полиэтилен (ПЭ) — этиленнің $[-CH_2-CH_2-]_n$ радикалды немесе иондық полимерленуі нәтижесінде алынатын кристалды термопластикалық полимер. Ол жоғары химиялық төзімділігімен, диэлектрлік қасиеттерінің жақсы болуымен және экологиялық қауіпсіздігімен ерекшеленеді.

Полиэтилен өндірісі екі негізгі әдіспен жүзеге асады:

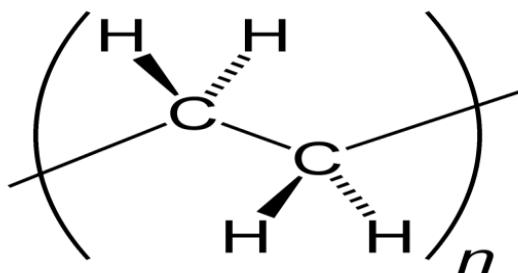
1. Жоғары қысымда радикалды полимерлену (ЖҚПЭ) - 150–400 МПа қысымда және 200–270 °С температурада оттегі немесе органикалық пероксидтер қатысында жүреді. Бұл процесс нәтижесінде тармақталған құрылымды, төмен тығыздықты полиэтилен (LDPE) түзіледі.

2. Төмен (немесе орташа) қысымда иондық/координациялық полимерлену (ТҚПЭ, ОҚПЭ) - 3–5 МПа қысымда және 70–150 °С температурада Циглер–Натта немесе Филлипс катализаторларының қатысында жүреді. Бұл кезде сызықтық құрылымды, жоғары тығыздықты полиэтилен (HDPE) алынады.

Полимерлеу параметрлері (қысым, температура, инициатор концентрациясы, катализатор құрамы) полиэтиленнің молекулалық массасына, тығыздығына және кристалдылық дәрежесіне әсер етеді. Мысалы:

- Температураның жоғарылауы тармақталу дәрежесін арттырып, тығыздықты төмендетеді.
- Инициатор концентрациясының өсуі молекулалық массаны азайтады.
- Катализатордың табиғаты полимердің құрылымына және беріктік қасиеттеріне тікелей әсер етеді.

Полиэтиленнің сапасына қойылатын негізгі талаптар — жоғары тазалық, біртекті құрылым, жеткілікті механикалық беріктік, термиялық тұрақтылық және экологиялық қауіпсіздік. Ол қаптама материалдары, құбырлар, контейнерлер, электр оқшаулағыштар, жылыжай жабындары сияқты көптеген салаларда кеңінен қолданылады.



Полиэтилен (PE) $[-CH_2-CH_2-]_n$ 20 ° C температурада кристалдылық дәрежесі 0,5-0,9 тең, көміртек тізбекті ақ түсті термопластикалық кристалды полимер. Балқу температурасына жақын температураға дейін қыздырғанда аморфты күйге өтеді. Полиэтилен макромолекулалары бүйірлік тармақтары аз болатын сызықты құрылымға ие.

ПЭ су өткізбейтін, кез келген концентрациядағы сілтілермен, кез келген тұздардың, карбон, концентрлі тұз және фтор қышқылдардың ерітінділерімен әрекеттеспейді. Ол 50% азот қышқылымен, сондай-ақ сұйық және газ тәрізді хлор мен фторомен ыдырайды. Бром мен йод полиэтилен арқылы диффузияланады.

Оның газ және бу өткізгіштігі төмен. Полиэтилен қондырғылары полярлы емес және ол жоғары диэлектрлік қасиеттерге ие. Іс жүзінде зиянсыз. Оны -70-ден +60 °C-қа дейінгі температурада пайдалануға болады.

Таблица 1 - полиэтилен қасиеттері

Показатель	ПЭВД	ПЭНД
Относительная молекулярная масса, тыс. единиц	30-400	50-800
Плотность, кг/м ³	910-930	950-970
Степень кристалличности	0,50-0,65	0,75-0,85
Температура плавления, °C	103-110	124-137
Температура хрупкости, °C	(-80) - (-120)	(-100) - (-150)
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,33-0,36	0,42-0,52
Относительное удлинение, %	100 - 800	50-1200
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹⁵	10 ¹⁵

Этиленнің жоғары қысымда радикалды полимерлену (пэжк) арқылы және төмен немесе орташа қысымда иондық полимерлену (ПЭТҚ) арқылы алады. Полимерлеу әдісіне байланысты полиэтиленнің қасиеттері айтарлықтай өзгереді (1-кесте).

Жоғары қысымды полиэтиленнің балқу температурасы мен тығыздығы (ЖҚПЭ) ионды полимерленген полиэтиленге қарағанда **төмен**. Полимерленудің радикалды механизмінде тізбектегі **тармақталған** буындардың едәуір саны бар өнім түзіледі, ал иондық механизмде полимер **сызықтық** құрылымға және **жоғары кристалдылыққа** ие. ТҚПЭ ЖҚПЭ-

нен жақсы температура сипаттамаларымен және физика- механикалық қасиеттерімен ерекшеленеді

Жоғары қысымды полиэтилен алу

- Жоғары қысымды полиэтиленді (ЖҚПЭ) (тығыздығы төмен) инициаторлардың (оттегі, органикалық пероксидтер) қатысуымен $t=200-270^{\circ}\text{C}$ және $P=150-400$ МПа радикалды полимерлеу арқылы алады.
- ПЭ-нің салыстырмалы молекулалық массасы, кез келген бос радикалдық процестегі сияқты, полимерлену жағдайларына - қысымға, температураға, инициатордың концентрациясына байланысты.
- Қысымның жоғарылауымен этиленнің радикалды полимерленуі кезінде тізбектің өсу жылдамдығы өте тез артады. Мысалы, 150°C және $P=15,7$ МПа температурада тізбектің өсу жылдамдығы бір температура мен атмосфералық қысымға қарағанда 3000 есе артық.
- Бұл ретте этиленнің тығыздығы реакция жылдамдығына үлкен әсер етеді, ол 200°C температурада атмосфералық қысымда $0,2$ кг/м³-ден 150 МПа-да 450 кг/м³-ге дейін артады.

Өнеркәсіпте этиленді полимерлеу $P=150-400$ МПа орындалады.

Жоғары қысымды полиэтиленнің ($n1000$) макромолекулаларында C1-C4 бүйірлік көмірсутек тізбектері бар, орташа қысымды полиэтилен молекулалары іс жүзінде тармақталмаған, оның кристалдық фазасының үлкен үлесі бар, сондықтан бұл материал тығызырақ; төмен тығыздықтағы полиэтилен молекулалары аралық орынды алады. Бүйірлік тармақтардың үлкен саны ТҚПЭ және ОҚПЭ салыстырғанда ЖҚПЭ төмен кристалдылықпен және сәйкесінше Төмен тығыздығымен түсіндіреді

Полиэтиленнің әртүрлі түрлерінің полимер тізбегінің құрылымын сипаттайтын көрсеткіштер

Показатель	ПЭВД	ПЭНД
Общее число групп CH_3 на 1000 атомов углерода:	21,6	5
Число концевых групп CH_3 на 1000 атомов углерода:	4,5	2
Этильные ответвления	14,4	1
Общее количество двойных связей на 1000 атомов углерода	0,4—0,6	0,4—0,7
в том числе:		

винильных двойных связей (R-CH=CH₂), %	17	43
винилиденовых двойных связей (), %	71	32
транс-виниленовых двойных связей (R-CH=CH-R'), %	12	25
Степень кристалличности, %	50-65	75-85
Плотность, г/см³	0,91-0,93	0,95-0,96

Этиленнің полимерлену температурасының **жоғарылауымен** реакция жылдамдығы артады және этиленнің полимерге айналу дәрежесі артады.

Температураның жоғарылауы ПЭ қасиеттеріне де әсер етеді:

Салыстырмалы молекулалық массасы төмендейді

Тығыздығы төмендейді

Полимердің тармақталу дәрежесі артады

- Осылайша, салыстырмалы молекулалық массасы жоғары

ПЭ алу үшін полимерлеу процесін төмен температурада жүргізу керек.

Төменгі температура шегі инициатордың ыдырау температурасымен шектеледі. Жоғарғы шек (шамамен 260-280°C) реактордағы жұмыс қысымына байланысты және жарылыс қауіпсіздігі шарттарымен және полимердің қажетті салыстырмалы молекулалық салмағымен және молекула-массалық таралуымен шектеледі.

Этиленнің полимерленуіне **инициатор** үлкен әсер етеді. Инициатордың шығыны әдетте өте аз, өйткені инициатордың бір молекуласын тұтыну көптеген мыңдаған мономер молекулаларының әрекеттесуіне әкеледі. Инициатор концентрациясының **жоғарылауымен** полиэтиленнің салыстырмалы молекулалық массасы азаяды. Өндірістік жағдайларда оттегі концентрациясы бір мономерде 0,03% (көлем) аспайды.

Жоғары тығыздықтағы полиэтилен өндірісі

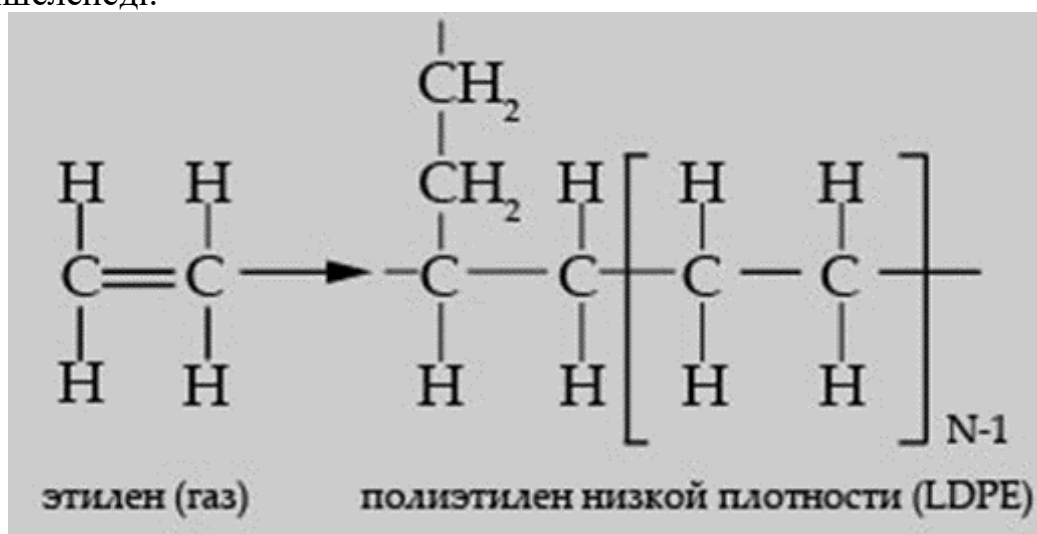
1. Полимерлеу кезінде көп мөлшерде жылу бөлінуі этиленнің айналуын 20–30% шектейді. Сондықтан процесс реакцияға түспеген этиленнің көп мөлшерін рециркуляциялау арқылы жүзеге асырылады.

2. Полимерлеу үшін қолданылатын этиленнің тазалығы жоғары болуы керек, өйткені радикалды механизм бойынша жүретін реакциялар полимер тізбегін тоқтататын қоспаларға өте сезімтал. Сондықтан полимерлеу үшін тазалығы 99,9–99,99% этиленді алу керек.

3. Процесті $P = 150\text{--}400$ МПа кезінде жүргізу үшін арнайы конструкциядағы ультра жоғары қысымды компрессорлар қажет. Тығыздау үшін металл сақиналы обтюратор тығыздағыштары бар өздігінен жабылатын қақпалар қолданылады. Тығыздағыштардағы кішкентай ақаулар этиленнің улылығы мен жанғыштығына байланысты үлкен газды жоғалтуға және апаттарға әкелуі мүмкін.

4. Жарылыс тудыруы мүмкін реактордағы және басқа аппараттардағы қысымның жоғарылау мүмкіндігін ескере отырып, сақтандыру клапандарын таңдау өте маңызды. **Серіппелер мен мембраналары бар импульстік қауіпсіздік клапандары қолданылады.**

5. Реакторлар **қалың қабырғалы және бүтін соғылған** болуы керек. Құбырлы реактордағы және автоклавтағы полимерлеу процестері температурада және аппаратта реакциялық массаның тұру уақытында ерекшеленеді.



Жұмыс қысымына дейін сығымдалған этилен 1 резервуарға түседі, одан екі ағынмен араластырғышы бар үш аймақты автоклавы типті реакторға беріледі. Жылу алмастырғышта 2 алдын ала қыздырылған жоғарғы ағын реактордың жоғарғы аймағына 3 беріледі, ал төменгісі ортаңғы 4 және төменгі 5 аймақ арасына енгізіледі. Полимерлеу $t = 170\text{--}200$ °С кезінде $P = 110\text{--}160$ МПа қысымда жүргізіледі. Процесті жылдамдату үшін жоғарғы этилен құбырына инициатор дозалады. Реакция нәтижесінде этиленнің бір бөлігі ПЭ-ге полимерленеді. Полимерлену дәрежесі 10-12% аралығында. Реакцияланбаған этилен мен ПЭ қоспасы сепаратор 6-ға түседі. Қоспаны дроссельдеу кезінде қысым 30 МПа дейін төмендейді. ПЭ сепаратордың түбінде жиналады және периодты түрде қабылдағышқа 8 түседі, ал этилен үздіксіз циклон 7-ге тазарту үшін жіберіледі. Қабылдағыштан ПЭ өңдеуге жіберіледі, ал тазартылғаннан кейін этилен процесске қайтарылады.

ЖҚПЭ - ең көп тараған орауыш материал. Дәл осыдан пленка мен сөмкелер, пластик ыдыстар шығарылады. Ол жеткілікті берік, жұмсақ, кернеуге және қысуға төзімді. Онымен қалыпты жағдайда жанасу қауіпсіз, улы емес. Дәл осыдан азық-түлік ыдыстары, пластикалық ыдыстар және жылыжайларға арналған жабындар жасалады.

Дегенмен, оның кемшілігі жұмсару температурасы төмен болып табылады. Қазірдің өзінде жүз градуста мұндай материал ыдырай бастайды. Екінші жағынан, температура төмендеген сайын ол сынғыш болады.

•

Орташа қысымда жоғары тығыздықты полиэтиленді (ОҚЖТПЭ) өндіру

Алу шарттары

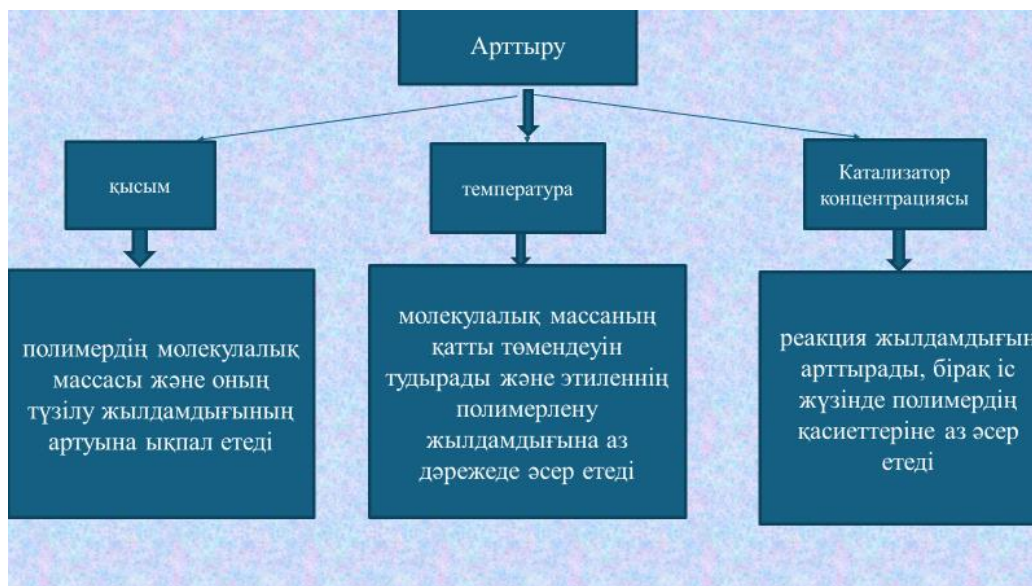
Орташа қысымда $\rho=960-970$ кг/м³ болатын ОҚЖТПЭ этиленді органикалық еріткіште (бензин, циклогексан, ксилол және т.б.) үздіксіз әдіспен $P = 3,5-4$ МПа және $T=130-150$ °С хром оксиді катализаторының қатысуымен полимерлеу арқылы алады.

ОҚПЭ алудың технологиялық процесінің негізгі кезеңдері:

- шикізатты (этилен және еріткіш) және катализаторды дайындау,
- этиленнің полимерленуі,
- катализаторды бөлу және регенерациялау,
- полимерді Бөлу,
- еріткішті бөліп алу.

Этилен 1 және 2-бағандарда катализатордың уларынан тазартылады, осы жерден этилен полимеризатор 4-ке түседі, оған еріткіш - бензин және 3-миксерде дайындалған бензиндегі катализатор суспензиясы енгізіледі. 120 С⁰ дейін қыздырылған этилен және бензин енгізіледі. Әрі қарай реакциялық қоспа 4, 5 және 6 полимеризаторлардан кезекпен өтеді. Полимеризаторлар турбиналық араластырғыштары бар көлемі 16 м³ автоклавтар болып табылады. Полимер концентрациясы бірінші реактордағы 8%-дан соңғысында 18-20%-ға дейін көтеріледі. Жылу газ-бу қоспасын (этилен қосылған бензин) булану арқылы жойылады, ол тоңазытқышта 7 салқындатылады, содан кейін сепараторға 8 бөлуге жіберіледі.Тазалаудан кейін этилен мен бензин циклге қайтарылады.

Полиэтилен ерітіндісі катализатордан центрифугада 9 және сүзгіде бөлінеді. Катализатор регенерацияға жіберіледі, ал полиэтилен ерітіндісі 11-концентраторға жіберіледі. Байытқыштағы қысым 1МПа дейін төмендейді, бұл бензиннің қарқынды булануына ықпал етеді. және еріген этиленнің бөлінуі. Ерітіндіден полиэтиленнің бөлінуі сепаратор-дегазаторда 12 жүреді, одан полимер суспензиясы экструдер-гранулятордың 13 қабылдау камерасына түседі. Мұнда бензиннің ұштарын алу және полиэтиленді түйіршіктеу жүргізіледі. Түйіршіктер салқындатылып, қағаз немесе полиэтилен пакеттерге салынады.



Орташа қысымда ПЭ алу басқа әдістермен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие:

- процесті қалыпты қысымда жүргізу,
- Катализатордың қол жетімділігі және төмен уыттылығы,
- регенерациядан кейін оны қайталап пайдалану мүмкіндігі,
- еріткіш регенерациясының салыстырмалы жеңілдігі,
- ТҚПЭ-мен салыстырғанда жақсартылған полимер қасиеттері.

Әдістің кемшіліктеріне мыналар жатады:

- процестің күрделенуіне әкелетін катализатордың қалдықтарынан ПЭ мұқият тазарту қажеттілігі,
- көп мөлшерде еріткіштерді қолдану,
- қоршаған ортаның ластануын тудыратын ұнтақты кептіру және катализаторды регенерациялау кезінде атмосфераға еріткіш буларының шығарылуы.

Төмен қысымды полиэтилен өндірісі

Төмен қысымды ПЭ алудың бұл процесі кезеңділігімен де, үздіксіздігімен де сипатталады. Технологияның сұлбасы да технологияны таңдауға байланысты, олардың әрқайсысы жабдықтың конструкциясы, реакторлардың көлемі, полиэтиленді қоспалардан тазарту әдісі және т.б. әртүрлі.

- ТҚПЭ алудың 3 негізгі технологиясы бар:
- газ фазалық полимерлеу жүзеге асырылады;
- реакция ерітіндіде жүреді;
- реакция суспензияда жүреді.

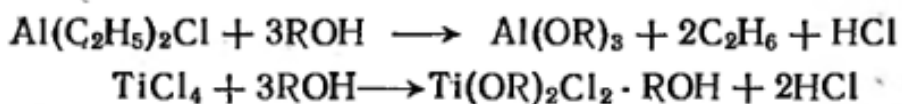
Төмен қысымда этиленнің полимерленуі **Циглер-Натта** катализаторларының қатысуымен жүзеге асырылады, олар алюминий алкилдерінің немесе алюминий алкилгалогенидтерінің (мысалы, триэтилалюминий немесе диэтилалюминий хлориді) три- немесе тетрахлоридті титанмен әрекеттесу өнімдері болып табылады. Тәжірибеде жиі қолданылатын жүйе титан тетрахлориді – диэтилалюминий хлориді.

Төмен қысымда этиленнің полимерленуі аниондық координациялық механизм бойынша жүреді. процестің табиғатына және полимердің қасиеттеріне Титан тетрахлориді мен диэтилалюминий хлоридінің қатынасы үлкен әсер етеді, Титан тетрахлориді мен диэтилалюминий хлоридінің қатынасы әдетте 1:1-ден 2:1-ге дейін. Титан төртхлоридінің құрамының жоғарылауымен полимерлену жылдамдығы артады, полимердің шығымы жоғарылайды, бірақ оның молекулалық массасы азаяды.

Алдымен $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \times \text{TiCl}_4$ катализатор кешенін 1-араластырғышта диэтилалюминий хлориді мен титан төртхлоридінің бензин ерітінділерін араластыру арқылы дайындайды. 2-аппаратта катализатор кешенін бензинмен 1 кг/м³ концентрацияға дейін сұйылтады. Катализатор кешенінің суспензиясы аралық ыдыс 3 арқылы полимерлеу реакторына 4 айдалады, онда этилен мен сутегі қоспасы, полимердің молекулалық массасын реттегіші де енгізіледі.

Полимерлену 70-80 °C және 0,15-0,2 МПа қысымда 6 сағаттай жүреді. Этиленнің конверсиясы шамамен 98% құрайды. Полимерлену реакциясының жылуы бензиннің қарқынды булануы және этиленнің бір бөлігін алу есебінен жойылады. Газ-бу қоспасы суық бензинмен шашыратылған 5-скрубберде салқындатылады.

Алынған полиэтилен суспензиясы реактордан центрифугаға 6 келеді, одан бензин регенерацияға алынады, ал престелген полимер ыдырату аппаратына 7 беріледі, онда катализатор кешенінің қалдықтары метил немесе, изопропил спиртімен ыдыратылады (ол аз ұшқыш және улы, оны қалпына келтіру оңайырақ). Катализатор кешенін спиртпен өндегенде келесі реакциялар жүреді:



Алынған ыдырау өнімдері спирттерде және спирт-бензин қоспаларында ериді. 7-аппараттан полиэтилен суспензиясы 8-центрифугаға түседі, одан спирт-бензин қоспасы натрий метилатымен бейтараптандыруға, содан кейін регенерацияға беріледі. Полиэтиленді паста 9-аппаратта спирт-бензин қоспасымен жуылады. Полимерді соңғы жууды центрифугада 10 регенерацияланған еріткішпен немесе сумен жүргізеді. Престелген полиэтилен ыстық азотпен қайнап тұрған қабатта кептіруге, содан кейін түйіршіктеуге беріледі.

Әдістің кемшіліктері:

- еріткіштердің көп мөлшерін пайдалану және оларды регенерациялау қажеттілігі;
- оңай жарылатын катализаторды қолдану және оны синтездеу қажеттілігі;
- катализаторды жуу қажеттілігі және полимердің төмен тазалығы.

Қорытынды

Полиэтилен алу әдістері полимердің құрылымдық, физика-химиялық және механикалық қасиеттерін анықтайтын негізгі факторлардың бірі болып табылады. Төмен және жоғары қысымда этиленнің полимерлену процестері әртүрлі катализаторлар мен реакция шарттарын талап етеді, нәтижесінде алынған полиэтиленнің тығыздығы, молекулалық массасы және беріктігі өзгереді.

Заманауи өндірісте катализаторлық жүйелер мен технологиялық параметрлерді дұрыс таңдау полиэтилен сапасын арттыруға және оның қолдану аясын кеңейтуге мүмкіндік береді.

Өзін-өзі бақылау сұрақтары

1. Полиэтиленнің құрылымдық ерекшеліктері оның қасиеттеріне қалай әсер етеді?
2. Жоғары және төмен қысымда алынған полиэтиленнің айырмашылықтарын атаңыз.
3. Катализаторлар полиэтиленнің кристалдылық дәрежесіне қандай әсер етеді?
4. Неліктен радикалды полимерлену кезінде полиэтиленнің тығыздығы төмен болады?
5. Полимерлену процесінде температура мен қысымның рөлі қандай?
6. Полиэтиленнің сапасына қойылатын негізгі талаптар қандай?
7. Циглер–Натта катализаторларының қызмет принципі неде?
8. Полиэтилен өндірісінде экологиялық және технологиялық қауіпсіздік қалай қамтамасыз етіледі?

Әдебиет:

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