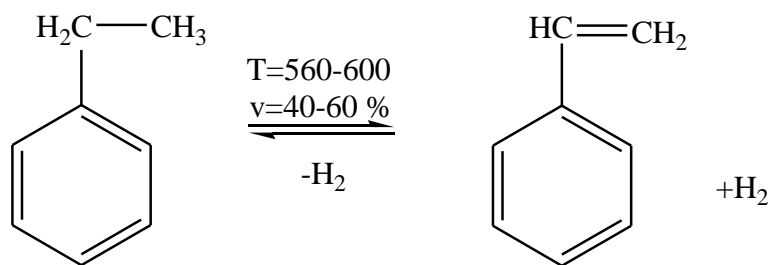


Полистирол (ПС)

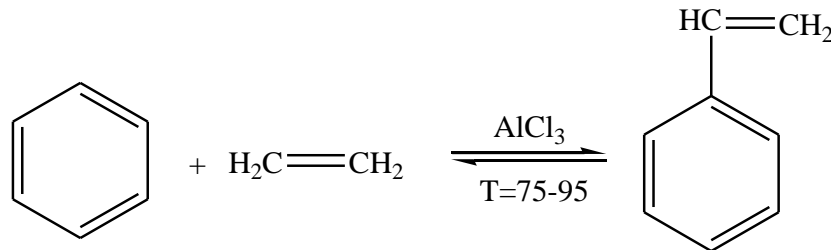
ПС – относится к классу полимеров непредельных ароматических углеводородов (к данному классу относятся также сополимеры стирола- АВС пластики). По объёму производства ПС занимает 3-е место в мире (1-е полиолефины, 2-ПВХ). Особенно интенсивно увеличивается выпуск АВС- пластиков - сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола.

Основным сырьём для получения ПС является стирол (Ст.). В промышленности стирол получают:

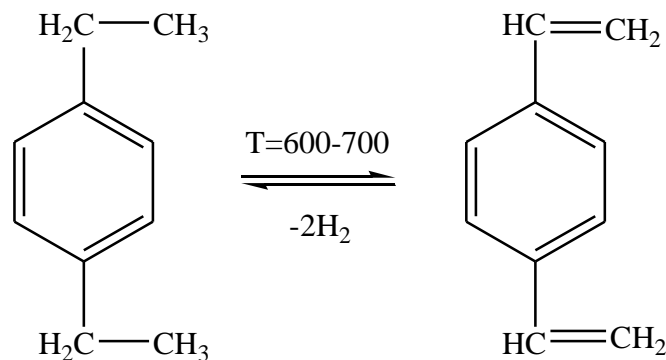
1. Дегидрированием этилбензола в присутствии окисных катализаторов следующего состава: (Fe_2O_3 -18,4 %; MgO -72,0 %; K_2O_3 -4,6 %)



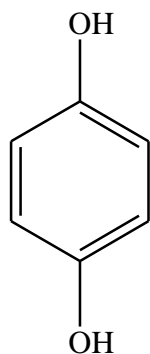
2. Из бензола и этилена жидкофазным методом в присутствии AlCl_3 в качестве катализатора.



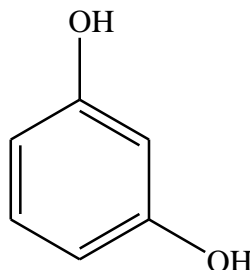
- Реакция алкилирования протекает не только с образованием моноалкилбензола, но и полиалкилбензолов. Очистку сырого этилбензола производят ректификацией, особенно важно из него удалить п- дивинилбензол.



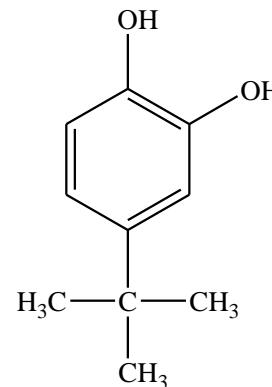
- В присутствии п- дивинилбензола при полимеризации стирола происходит сшивание линейных макромолекул ПС, в результате чего получается неплавкий и нерастворимый продукт сетчатого строения, который не поддаётся переработке. Нежелательной примесью является этилбензол, который при выделении из ПС вызывает его растрескивание и потускнение.
- Для полимеризации Ст при хранении в него добавляют ингибитор:



гидрохинон



резорцин



п- третбутил пирокатехин

Способы полимеризации стирола

Ст может полимеризоваться как по радикальному, так и по ионному механизму. Полимер получаемый по радикальному механизму имеет атактическую структуру и является *аморфным*, полимер получаемый ионно-координационной полимеризацией, в зависимости от типа катализатора может быть аморфным и кристаллическим (*изотактическим*).

- **Аморфный ПС** получают разными способами в блоке (массе), эмульсии, суспензии или растворе, в присутствии инициаторов или без них (путём термической полимеризации).
- **Изотактический ПС** получают в присутствии стереоспецифических катализаторов Циглера - Натта.

Основные технические способы для проведения радикальной полимеризации стирола в промышленности

- **Блочный ПС** (в массе мономера)
- **Суспензионный ПС**
- **Блочно-суспензионный ПС**
- **Эмульсионный ПС**
- **В растворе органических растворителей**

Значимость технического способа радикальной полимеризации убывает в этом ряду

Способы полимеризации Ст в массе (блочный ПС)

- Полимеризация Ст в блоке может проводиться в присутствии и в отсутствии инициатора.
- Термическая полимеризация осуществляется непрерывным способом в аппаратах колонного типа без перемешивания (тип идеального вытеснения) до полной конверсии 99 %
- Термическая полимеризация Ст до не полной конверсии 80-95 % в каскаде реакторов с перемешиванием (принцип «идеального перемешивания») и удаления остаточного мономера.

Технологии получения ПС в массе до полной конверсии

1. Освобождение стирола от примесей;
2. Предварительный подогрев стирола ($T = 75-85 \text{ } ^\circ\text{C}$);
3. Окончательная полимеризация стирола;
4. Охлаждение ПС, резка с дальнейшим измельчением. Упаковка.

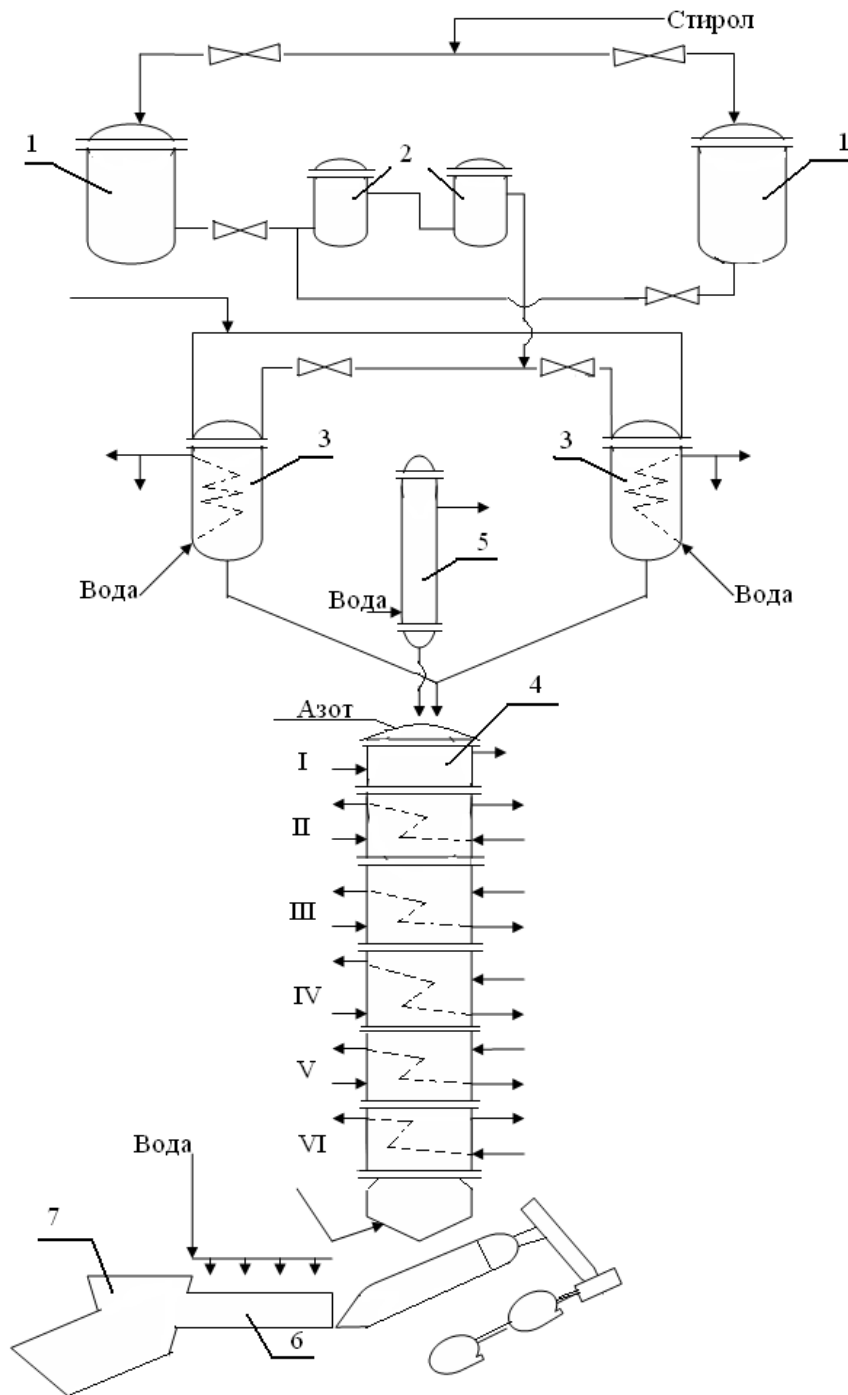


Схема производства полистирола в массе

- 1- мерники стирола; 2- фильтры;
- 3-реакторы;
- 4- полимеризационная колонна;
- 5- обратный холодильник;
- 6- ванна; 7- дробилка.

Температурные режимы полимеризации Ст (до полной конверсии)

№ секции	Температура, С		
	первый режим	второй режим	третий режим
I	110-110	100-110	110-110
II	100-110	120	145
III	150	145	165
IV	150	190	220
V	180	200	230
VI	180	215	235

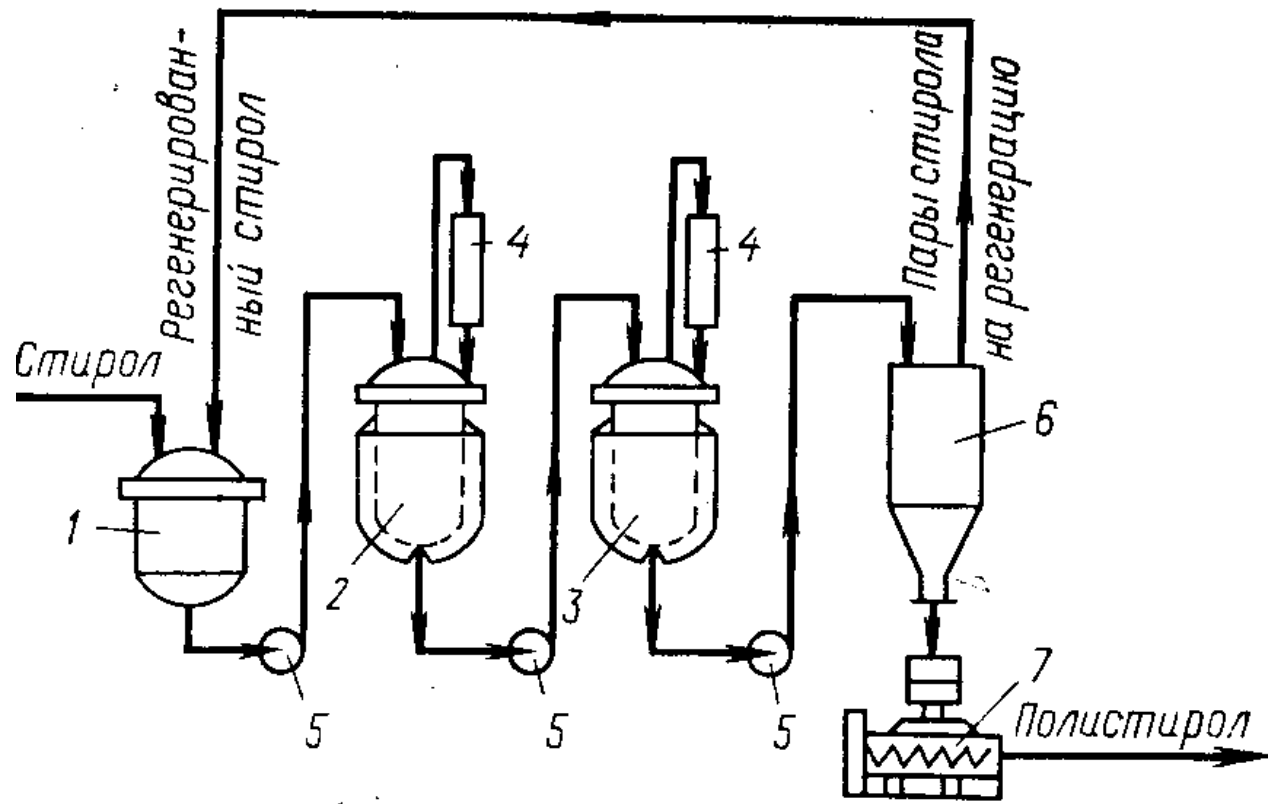


Схема процесса производства блочного полистирола в каскаде аппаратов с перемешиванием непрерывным способом:

1- ёмкость для стирола; 2, 3-каскад полимеризаторов; 4- холодильники; 5- насосы; 6- вакуум – камера; 7- экструдер с гранулятором

Производство ПС в массе до неполной конверсии

1. Подготовка исходного сырья (освобождение стирола от примесей);
2. Двухступенчатая полимеризация;
3. Отделение непрореагировавшего мономера;
4. Регенерация паров стирола;
5. Резка грануляция и упаковка ПС.

Сравнительная оценка способов блочной полимеризации Ст:

- *Преимущества процесса полимеризации Ст до неполной конверсии мономера:*
 - Производительность агрегата для полимеризации повышается в 2 раза;
 - возможно получать продукт различного качества в зависимости от требований потребителя
 - Пс** на выходе содержит остаточный мономер- 0,3 %
- *Недостатки процесса полимеризации Ст до неполной конверсии мономера:*
 - Неизбежны отходы – отгонные конденсаты Ст при реализации крупных производств возникает необходимость использования отгонных конденсатов которых образуется при мощности производства 100 000 -120 000 т/год = 10 000 -12 000 т/год;
 - очистка отгонных конденсатов с получением стирола стандартной чистоты (ректификация)

Полимеризация отгонных конденсатов в качестве исходного сырья приводит к получению **ПС** худшего качества.

Типичное применение: декоративные перегородки и ширмы, защитное покрытие изображений, остекление душевых кабин, ценники, подставки, производство светильников, все виды остекления внутри помещения и т.д.



Полимеризация стирола в эмульсии

- Полимеризация стирола в эмульсии может быть проведена как периодически, так и непрерывным способом. В большинстве случаев распространены периодические способы получения эмульсионного полистирола.
- При полимеризации стирола в эмульсии в качестве дисперсионной среды, как и при полимеризации многих других мономеров используют воду.
- В качестве эмульгаторов применяют соли жирных кислот, соли сульфокислот парафинового и ароматического рядов: стеарат, олеат *Na* или *K*, дибутилнафталин сульфокислый натрий (некаль), парафины жирного ряда.
- Инициатор при эмульсионной полимеризации прежде чем ввести в реакционную массу, растворяют в воде. (персульфат калия, персульфат аммония, пероксид водорода)
- В отличии от суспензионной Пм вводят вместо защитных коллоидов сильные эмульгаторы- *ПАВы*.
- Полимеризация протекает в мицеллах

! При эмульсионной полимеризации используют инициаторы растворимые в воде.

Особенности эмульсионной полимеризации

Мономер в эмульсионной полимеризации (ЭП) как и в суспензионной диспергируют в водной фазе, только не в виде отдельных капель. В виде однородной эмульсии. Эмульсия стабилизирована эмульгаторами- защитными коллоидами и некоторыми буферными растворами. ПАВы бывают:

- Анионные (соли щелочных металлов и жирных кислот, арилаты или алкилаты сульфокислот)
- Катионные (галоиды алкиламмония, гидрохлориды алкиламинов)
- Неионные (эфиры сахарозы, эфиры жирных кислот)

Максимальная концентрация, выше которой ПАВ образует только мицеллы принято называть критическая концентрация мицеллообразования (**ККМ**)

При наличии мицелл, часть молекулы мономера диффундируют во внутреннюю часть мицелл и эту часть можно считать растворённой. Раствор мыла может растворять мономер до 7-9 %- ного коллоидного раствора.

Основные стадии эмульсионной полимеризации Ст периодическим способом

1. Подготовка исходного сырья.
2. Полимеризация стирола.
3. Осаждение **ПС** из реакционной массы (коагуляция латекса).
4. Отделение маточного раствора и промывка **ПС**.
5. Сушка **ПС**.
6. Грануляция **ПС**.
7. Рассеивание на вибросите и упаковка **ПС**.

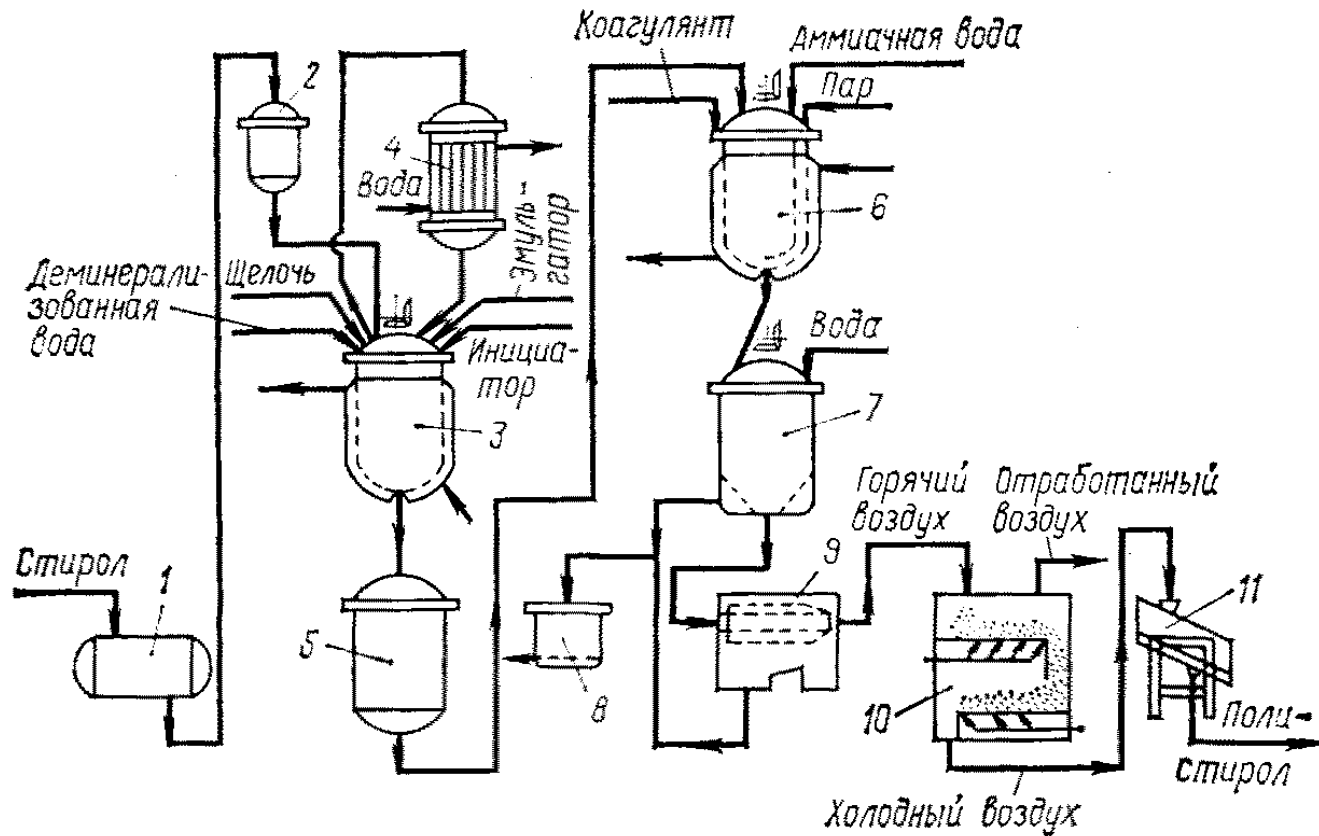


Рис. III.4. Схема процесса производства эмульсионного полистирола периодическим способом:

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.

Физико-механические свойства ПС

Показатель	ПОЛИСТИРОЛ		
	<i>Блочный</i>	<i>Эмульсионный</i>	<i>Суспензионный</i>
Молекулярная масса	50 000 - 300 000	до 1000 000	
Плотность, кг/м ³	1050 - 1060	1050 - 1070	1050 - 1060
Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	39,0-39,5	39 - 44	40 - 41
Ударная вязкость, кДж/м ²	19 - 21	21 - 22	19,6-27
Теплостойкость по Вика, С	95 - 100	100 - 105	105
Диэлектр. проницаемость при 10 ⁵ Гц.	2,4 – 2,7	2,5 – 2,6	2,5 – 2,6
Содержание остаточного мономера, %	0,5 – 1,0	0,15 – 0,2	0,1 – 0,3

Некоторые характеристики различных способов проведения полимеризации (Пм)

Пм в массе	Пм в растворе	Суспензионная пм	Эмульсионная Пм
<p><u>Гомогенная система.</u> В некоторых случаях, когда полимер не растворим в своём мономере в конце полимеризации может выпадать в осадок и система становится <u>гетерогенной.</u></p>	<p><u>Гомогенная система.</u> В случаях, когда полимер не растворим в системе мономер/растворитель в конце полимеризации может выпадать в осадок и система становится <u>гетерогенной.</u></p>	<p><u>Гетерогенная система.</u> Необходимо строго контролировать процесс перемешивания и качество (количество) стабилизатора для поддержки стабильности суспензии.</p>	<p><u>Гетерогенная система.</u> Необходимо строго контролировать процесс перемешивания и соотношение эмульгатор/стабилизатор для поддержки устойчивости эмульсии.</p>
<p><u>Вязкость</u> среды увеличивается быстро, при глубоких конверсиях массоперенос затруднён.</p>	<p><u>Вязкость</u> среды увеличивается медленно, но не настолько, чтобы массоперенос мог легко происходить при глубоких конверсиях.</p>	<p><u>Вязкость</u> среды увеличивается не очень сильно, даже при глубоких конверсиях.</p>	<p><u>Вязкость</u> среды не увеличивается в ходе полимеризации.</p>
<p><u>Диссипация</u> выделившегося тепла затруднительно, возможно автоускорение.</p>	<p><u>Диссипация</u> выделившегося тепла происходит легко</p>		
<p>Требует продолжительного времени для полного завершения реакции.</p>			<p>Высокие степени превращения достигаются быстро (близкие к 100 %)</p>
<p>Продукты содержат min примесей, легко выделяются</p>			

Получение суспензионного полистирола (ПС)

Суспензионная (капельная) гранульная полимеризация (для всех мономеров) стирола в двухфазной системе *мономер – вода*, однако по механизму процесс является разновидностью блочной полимеризации. Мономер энергично диспергируется в водной фазе перемешиванием мешалкой до образования капель диаметром 0,1-1,0 мм.

Полимеризация Ст протекает по радикальному механизму. Инициаторы при суспензионной полимеризации Ст используют органического типа: пероксид бензоила, *трет*-бутил перфталат, *динитрил* азо-*бис*-изомасляной кислоты.

В водной фазе необходимо присутствие стабилизаторов – поверхностно-активных веществ (ПАВ). Капельки мономера обволакиваются слоем ПАВ (стабилизатор) слабыми эмульгаторами, такими как поливиниловый спирт, крахмал, желатин, метилцеллюлоза, тальк, бентонит, оксиды металлов и т.д.

Если мономер растворим в воде дисперсионной средой могут также растворы соли, глицерин, гликоли и другие вязкие обладающие большой плотностью жидкости.

Полимеризация от начала и до конца протекает в капле, как в миниатюрном блоке. Отвод тепла осуществляется с помощью дисперсионной среды. Кинетика реакции аналогична кинетике блочного процесса.

! Инициаторы, используемые в суспензионной полимеризации должны растворяться только в мономере

Основные стадии полимеризации Ст суспензионным способом

1. Подготовка исходного сырья
2. Приготовление растворов стабилизаторов в воде, инициатора растворенного в стироле
3. Полимеризация Ст
4. Выделение из суспензии ПС его отмывка
5. Сушка ПС
6. Грануляция и упаковка ПС

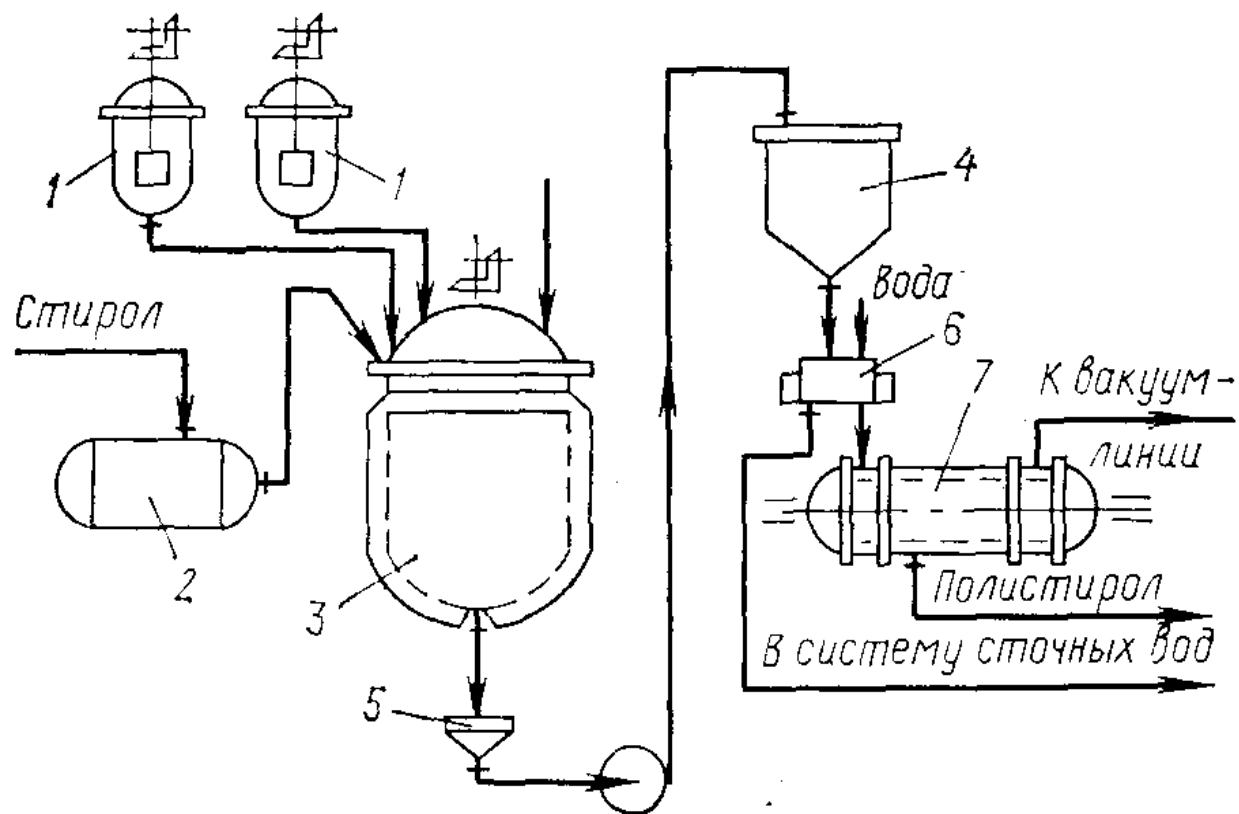


Схема процесса производства суспензионного полистирола:

1- аппарат для приготовления раствора инициатора; 2- ёмкость для стирола; 3- реактор-полимеризатор; 4- промежуточная ёмкость; 5- сито; 6- центрифуга; 7- сушилка.

Достоинства процесса суспензионной полимеризации стирола

1. Регулируемая молекулярная масса и достаточно узкое молекулярно-массовое распределение суспензионного **ПС** по сравнению с блочным полимером обуславливают его большую ударную вязкость и теплостойкость.
2. Суспензионный **ПС** имеет низкое остаточное содержание мономера (**Ст**) в готовом продукте – 0,1%, что позволяет его применять в производстве изделий соприкасающихся с пищевыми продуктами.
3. Суспензионный **ПС** хотя и содержит примеси, но они легко отмываются от **ПС** и не влияют на эксплуатационные свойства.
4. Полимеризация проводится в водной среде, что облегчает отвод тепла экзотермической реакции.

Недостатки процесса суспензионной полимеризации стирола

1. Многостадийность процесса.
2. Образуются сточные воды требующие очистки.
3. Трудно перевести процесс суспензионной полимеризации **Ст** на непрерывную схему.
4. Низкая устойчивость суспензии с дальнейшим налипанием **ПС** на мешалку и стенки аппарата. Поэтому в промышленности данный способ проводят по периодической схеме.

Модифицированный ПС.

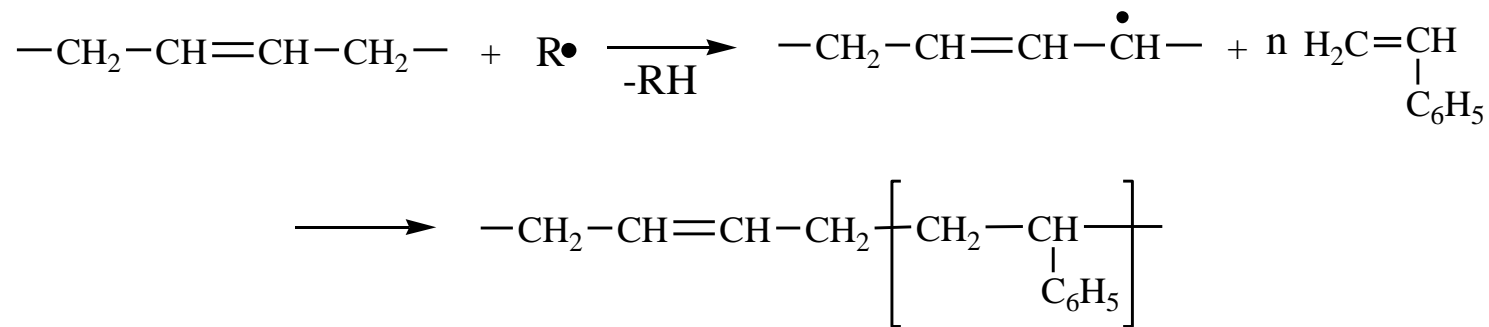
Для устранения недостатков ПС (гомополимера) его подвергают модификации путём сополимеризации Ст с каучуком в присутствии инициаторов.

В промышленности ударопрочный ПС получают:

- ❖ Привитой сополимеризацией стирола к каучуку (УПМ)
- ❖ Латексным способом (УПС)
- ❖ Механическим (УПК)

Привитая сополимеризация стирола к каучуку

Образовавшийся в процессе сополимеризации при распаде инициатор (пероксид бензоила) радикал реагирует с макромолекулой каучука. При этом происходит отрыв атома водорода в α -положении к двойной связи макромолекулы и возникновение нового радикала в центре прививки. По этому центру происходит прививка стирола к каучуку.



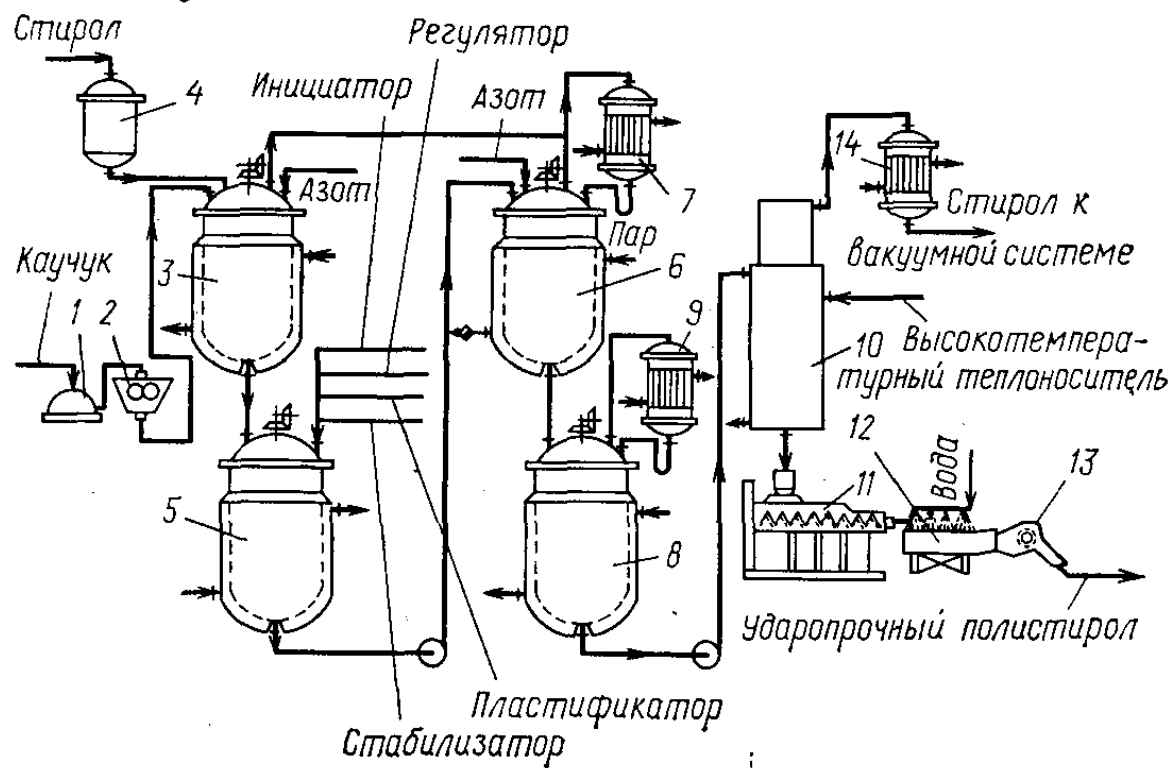


Рис. XXII.3. Схема процесса производства ударопрочного полистирола:

1 — дисковый нож; 2 — ротационная мельница; 3 — аппарат для растворения; 4 — мерник; 5 — промежуточная емкость; 6, 8 — форполимеризаторы I и II ступени; 7, 9, 14 — холодильники; 10 — полимеризатор колонного типа; 11 — экструдер; 12 — охлаждающая ванна; 13 — гранулятор.

Физико-механические свойства ударопрочного ПС

	Способ привитой сополимеризации		Механохимический УПК
	Блочный УПМ	Блочно-суспензионный УПС	
Плотность, кг/м ³	1070	1050	1070
Разрушающее напряжение <i>при растяжении</i>	21,8-22,7	22,7-29,4	19,8-22,4
<i>при изгибе</i>	49,0-58,9	49,5-68,5	49,0-58,9
Ударная вязкость с надрезом кДж/м ²	3,4-6,8	4,9-10,8	2,9-3,0
Относительное удлинение при разрыве, % не менее	12-25	20-35	15
Теплостойкость, С не менее	75-90	85-95	90-92

Стандартные образцы могут быть изготовлены с надрезом и тогда ударная вязкость будет характеризоваться работой, отнесённой, затраченной на разрушение образца с надрезом, отнесённой к площади его поперечного сечения в месте надреза, что позволяет получить дополнительную информацию о поведении пластмассы под воздействием механической нагрузки. На основании определения *удельной* ударной вязкости на образцах с надрезом и без него вычисляют коэффициент ослабления ударной вязкости, который характеризуется *отношением вязкости образца с надрезом к ударной вязкости образца без надреза*.

АВС - пластики

АВС- пластики содержат: 5-35 % *акрилонитрила*, 10-40 % *бутадиена*, 25-80 % *стирола*.

АВС- пластики получают:

- Привитой сополимеризацией
- Смешением латекса каучука и сополимера
- Механическим путём

Получение АВС- пластика эмульсионной привитой сополимеризацией

1. Подготовка исходного сырья
2. Полимеризация бутадиена
3. Отделение непрореагировавшего бутадиена
4. Процесс сополимеризации
5. Высаживание сополимера из латекса
6. Отжим и промывка сополимера
7. Сушка сополимера

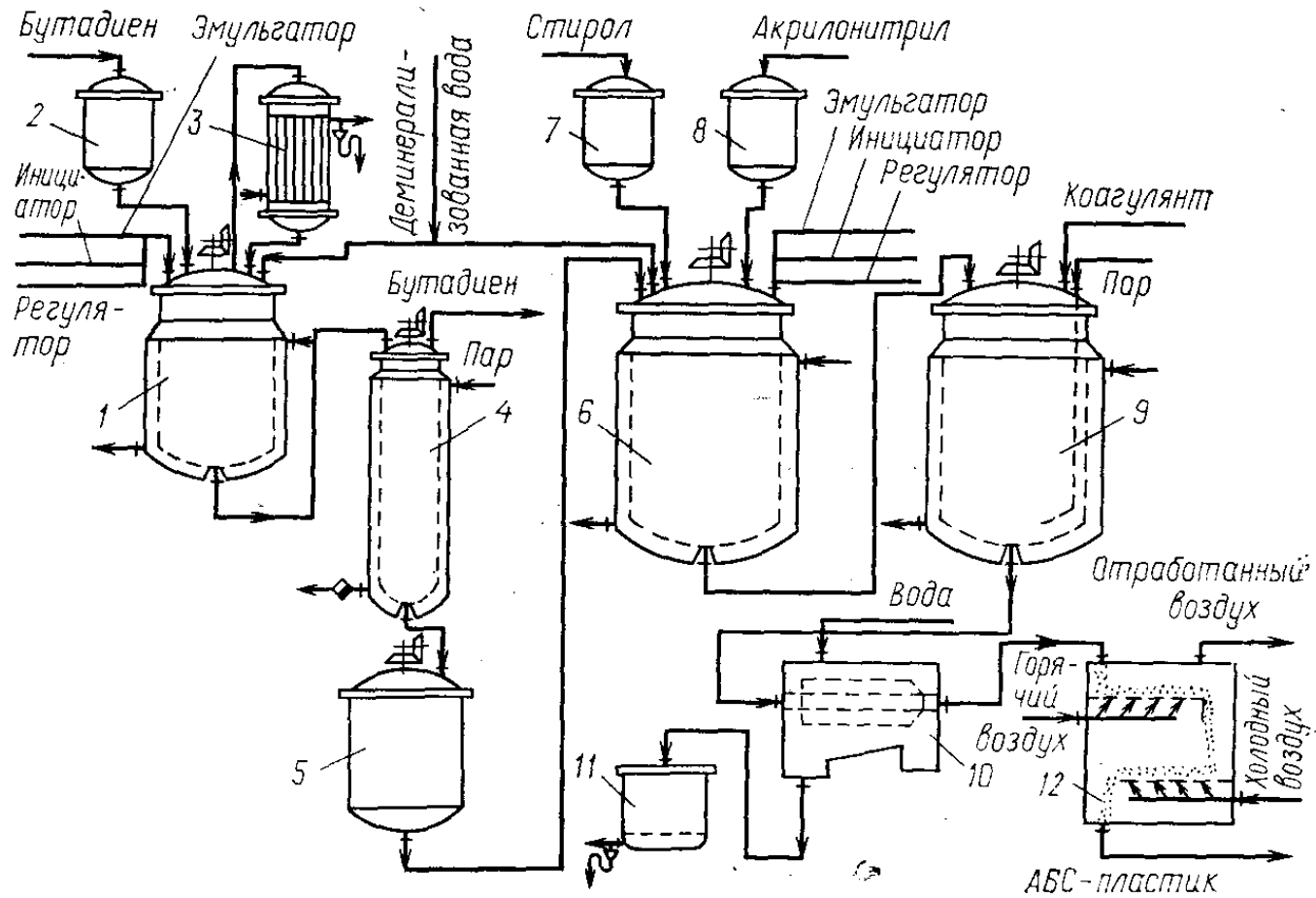


Рис. XXII.4. Схема процесса производства АБС-пластика:

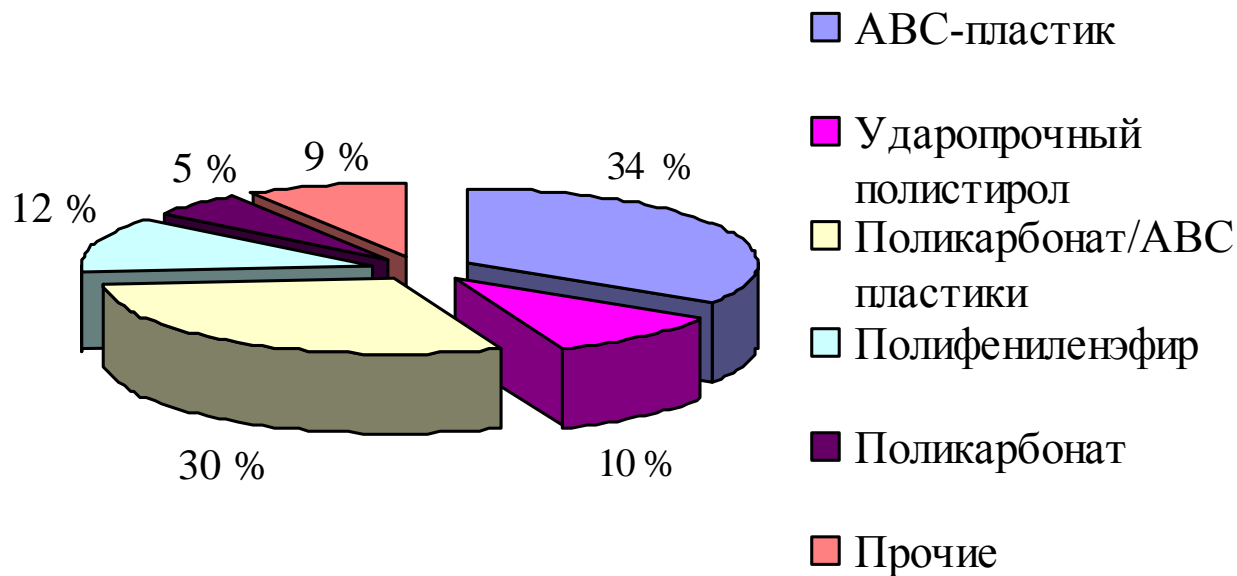
1 — реактор полимеризации; 2, 7, 8 — мерники; 3 — холодильник; 4 — отпарная колонна; 5 — промежуточная емкость; 6 — реактор сополимеризации; 9 — высадитель; 10 — центрифуга; 11 — ловушка; 12 — сушилка с кипящим слоем.

Физико-химические характеристики модифицированного ПС

Показатель	Марка ПС		
	СНП-2	СНК	АБС-1
Плотность, кг/м ³	1020	1030	1040
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	39,2-63,1	49,0-5,20	39,2-53,2
при статич. изгибе	60,6	69,0-73,5	49,0
Относительное удлинение при разрыве, %	18-25	20-40	15-24
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	9,8	9,8-12,7	18,1
Теплостойкость по Вика, С	100-105	100-108	102-110

Применение модифицированного полистирола

Доли рынка, принадлежащие основным пластмассам, используемых для изготовления компьютеров



Доли рынка, принадлежащие основным пластмассам, используемых для изготовления телевизоров

