

УДК 661.11; 66.074.38

УДАЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО МОНОМЕРА ИЗ ПОЛИСТИРОЛА ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Бондаренко О.У.¹, Кирюхин А.М.^{2*}, Рахимкулов Р.А.³,
Алексеев Н.Ю.¹, Федорова З.Д.²

¹ ГОУ ВПО «Уфимский государственный технический университет», г. Уфа

² ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават

³ ОАО «Газпром нефтехим Салават», г. Салават

e-mail: *28kam@snos.ru

Аннотация. Изучены особенности стадии дегазации полистирола общего назначения. Предложены оптимальные условия проведения процесса дегазации. Описаны основные способы удаления остаточного мономера из полистирола.

Ключевые слова: полистирол общего назначения, дегазация, полимеризация, остаточный мономер, стирол

В настоящее время процессы полимеризации стирола в массе протекают до степени конверсии около 80 % [2]. Поэтому фактически в полученном полимере всегда содержится некоторое количество остаточных летучих соединений: не вступивший в реакцию мономер, один или несколько растворителей, которые добавляют к мономеру, побочные соединения, образующиеся в процессе реакции (например, бензол – при разложении перекиси бензоила и др.), а также олигомерные продукты. Эти остаточные летучие соединения снижают качество полимера: ухудшают его физико-механические свойства и токсикологические характеристики, что особенно актуально при использовании полимеров для изготовления упаковок для пищевых продуктов [1].

Расплав полистирола выводится из реактора полимеризации при температуре 170 °С. Наиболее распространенный способ удаления летучих заключается в повышении температуры расплава до 230 °С при прохождении его через теплообменник, подключенный к вакуумной камере. После нагревания расплав разделяется, образуя нити, которые попадают в вакуумную камеру, давление в которой составляет 5 - 10 мм.рт.ст. Равновесные концентрации стирола в полимере и в паровой фазе зависят от температуры и давления в резервуаре. На рис. 1 показаны паро-полимерные равновесия (расчетные данные [3]) для стирола в полистироле при различных уровнях вакуума (вакуумирование в одну стадию). Как правило, вакуум-камеры работают при 230 - 240 °С и 5 - 10 мм.рт.ст. Таким образом, уровень остаточного мономера стирола составляет в пределах 300 - 500 ppm. Если температура полимера увеличивается до 240 °С, начинается деструкция полимера, в результате чего происходит формирование мономера стирола.

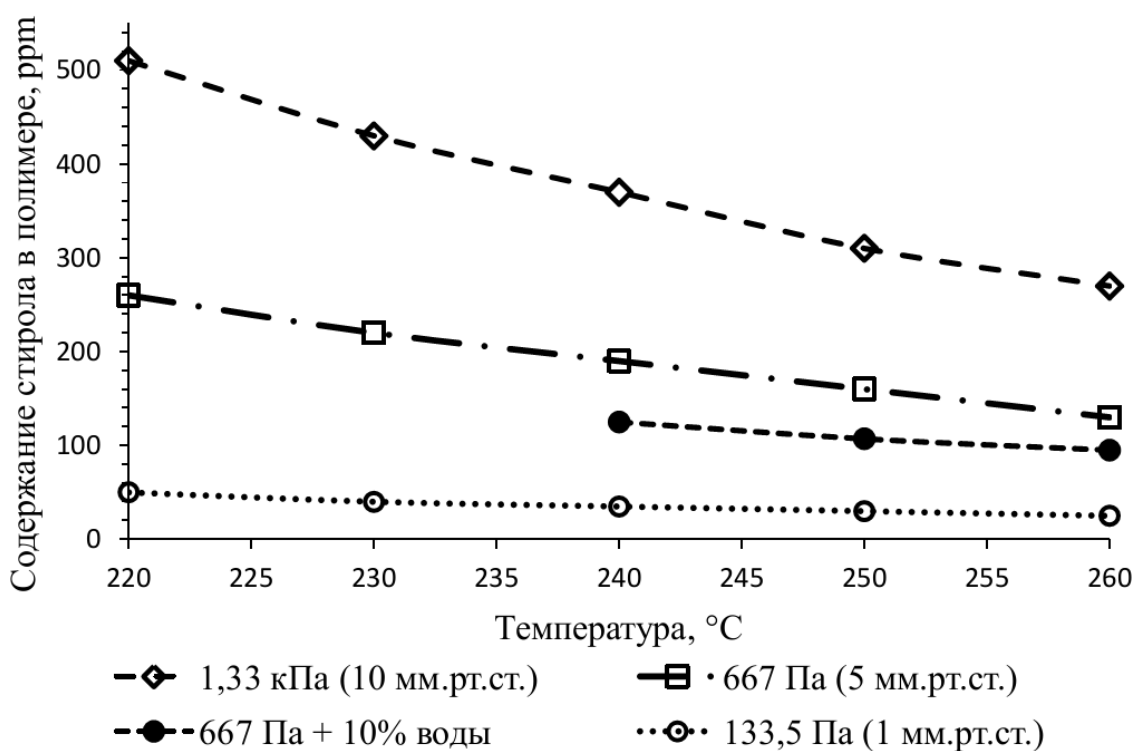


Рис. 1. Зависимости содержания стирола от температуры при различных давлениях

В пищевых продуктах, упакованных в полистирол, недопустимо содержание указанных соединений выше допустимого уровня. Эти области применения требуют, чтобы содержание остаточного стирола было ниже 200 ppm. Не представляется возможным последовательное снижение стирола до содержания < 200 ppm без специальной техники [3].

Экспериментальная часть

В ходе работы над экспериментальной частью были изучены условия процесса дегазации, происходящего на установке производства полистирола. Выяснено, что на данный момент на установке получения полистирола общего назначения на ОАО «Газпром нефтехим Салават» стадию дегазации проводят при следующих условиях:

$$T = 220 - 230 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$P = 23 \text{ мм.рт.ст. (3,07 кПа)}.$$

Таким образом, целью данной исследовательской работы является моделирование процесса дегазации в лабораторных условиях, подбор оптимальных условий процесса, а также выбор эффективной системы создания вакуума.

Для моделирования стадии дегазации полимера использовали метод, основанный на гравиметрическом изменении массы навески расплава полимера в процессе сушки под вакуумом. В эксперименте использовали вакуумный сушильный электрошкаф ШСВ-65/5,0, предназначенный для сушки и нагрева различных

материалов в воздушной среде и в вакууме при максимальной температуре 500 °С. Вакуумный шкаф обеспечивает остаточное давление 10 мм.рт.ст.

Доводили фарфоровую чашку до постоянного веса прокаливанием в муфельной печи в течение 2 часов. Насыпали измельченную навеску полистирола, ставили ее в нагретый до требуемой температуры вакуумный сушильный шкаф, выдерживали до расплавления полимера, затем включали вакуумный насос и вели отсчет времени осушки.

Нами исследовались цеховые образцы расплава полистирола общего назначения, отобранные после полимеризатора до вакуумной камеры. Эти образцы в зависимости от условий протекания в полимеризаторе обладали различиями в диапазоне допустимых величин индекса расплава (ПТР) и физико-химических характеристик. Для более точной характеристики этих образцов мы определяли показатели молекулярно-массового распределения (ММР). Молекулярные массы (M_w – средневесовая и M_n – среднечисленная) и степень полидисперсности (M_w/M_n) определялись на жидкостном хроматографе Agilent 1200. Определение молекулярных масс проводилось по времени удерживания. Обработка полученных элюограмм осуществлялась в автоматическом режиме с использованием математического комплекса ChemStation for LC версия (Б.03.02). Пробы весом 0,01 г полистирола растворялись в 5 мл тетрагидрофурана (для получения рекомендованной производителем концентрации полимера в растворе 0,02 %) Растворение проводилось в течение 24 часов, при комнатной температуре. Ввод проб осуществлялся после фильтрования с помощью одноразовых фильтров с размерами пор 0,2 мкм. Результаты определения ММР приведены в табл. 1.

Контроль испытаний проводили по потере массы навески полимера и содержанию остаточного стирола.

Содержание остаточного стирола определяли хроматографическим методом, в соответствии с ГОСТ 15820-82 на хроматографе «Кристаллюкс-4000».

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены основные свойства расплава полистирола.

Кривые, полученные в результате экспериментов, представлены на рис. 2, 3, 4. Результаты экспериментов показали, что при температуре процесса дегазации $T = 220$ °С и времени сушки 60 минут не достигается содержание остаточного мономера в полистироле общего назначения, требуемое по ГОСТ 20282-86 (не более 0,10-0,15 %) и по ТУ 2214-078-05766575-99 (не более 0,08 %).

Таблица 1. Показатели ММР

Показатель/Дата отбора пробы	Образец 1	Образец 2	Образец 3
ПТР конечного продукта, г/10 мин	5,6	6,5	5,7
Остаточный мономер в конечном продукте, %	0,08-0,066	0,068-0,071	0,074-0,069
Температура сушки, °С	220	220	230
Давление, мм.рт.ст.	10	10	10
Время сушки, мин	60	60	90
Потеря массы при сушке, %	12,0	8,75	12,1
Среднечисленная молекулярная масса $M_n \cdot 10^3$, г/моль	46,5	67,04	59,2
Средневесовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^3$, г/моль	178	219	210,8
Средняя молекулярная масса $M_z \cdot 10^3$, г/моль	392	432	443,4
Полидисперсность	3,83	3,27	3,6
$M_p \cdot 10^3$, г/моль	135	179,9	164,6
$10 \% \cdot 10^3$, г/моль	20,7	32,1	26,9

Образец 1

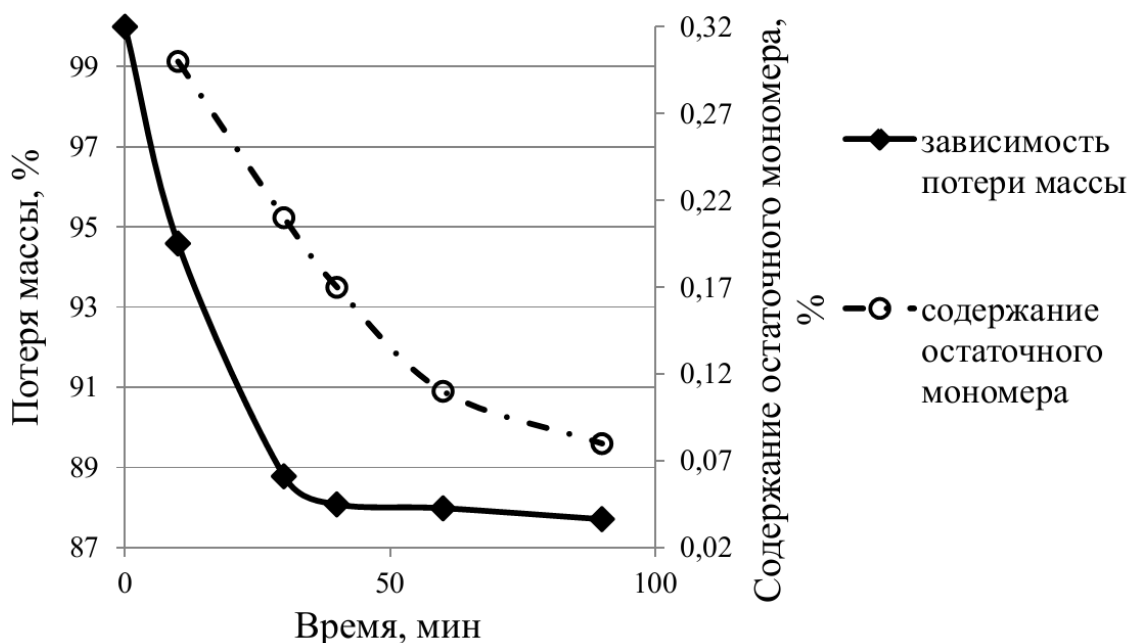


Рис. 2. Кривая потери массы Образца 1 и соответствующее содержание остаточного стирола при температуре сушки $T = 220$ °С, остаточное давление $P = 10$ мм.рт.ст.

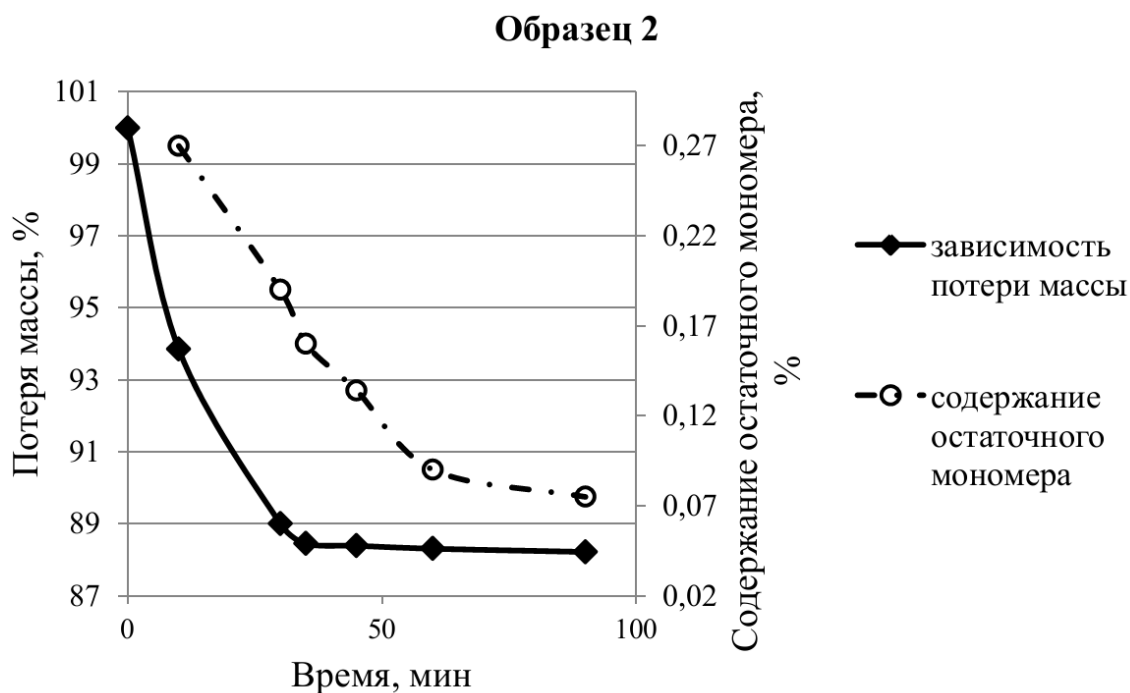


Рис. 3. Кривая потери массы Образца 2 и соответствующее содержание остаточного стирола при температуре сушки $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, остаточное давление $P = 10\text{ мм.рт.ст.}$

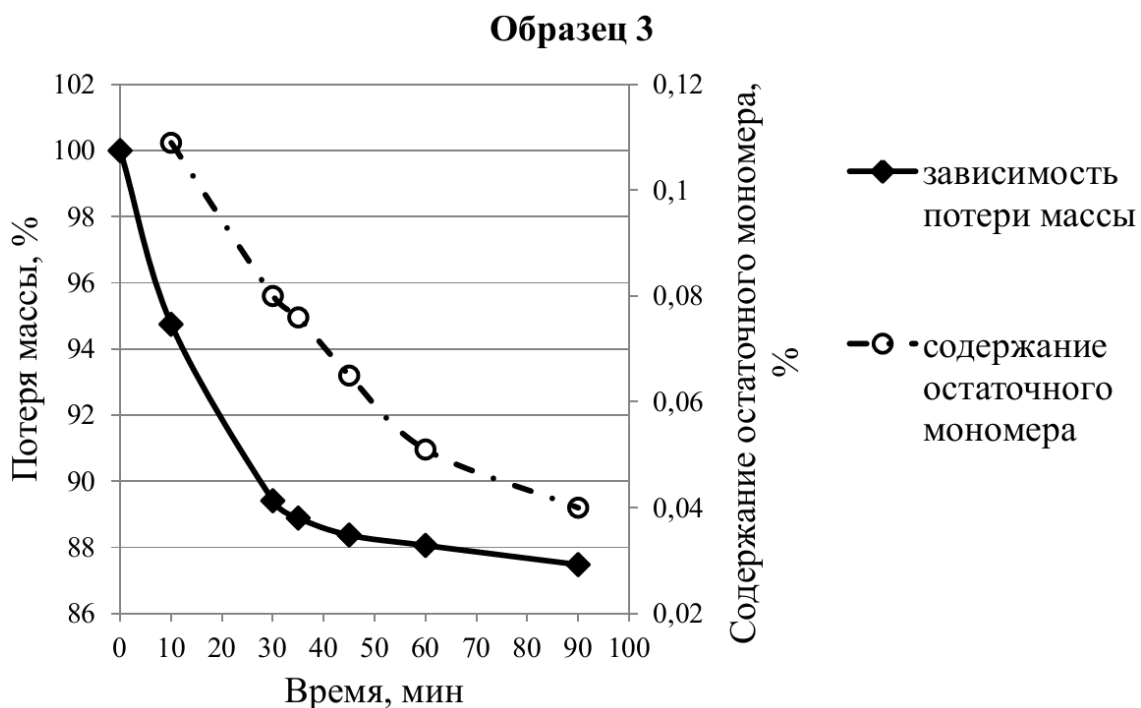


Рис. 4. Кривая потери массы Образца 3 и соответствующее содержание остаточного стирола при температуре сушки $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, остаточное давление $P = 10\text{ мм.рт.ст.}$

Далее проводили эксперимент, изменив условия сушки: температура $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление $P = 10\text{ мм.рт.ст.}$ (рис. 4). По полученным кривым видно, что требуемое по нормативам содержание стирола в полимере $0,08\%$ масс. достигается после 30 мин сушки при данных условиях процесса. С увеличением времени пребывания количество остаточного мономера падает до $0,03\%$ масс., что обеспечивает высокую степень дегазации полимера и возможность его использования для изготовления товаров, контактирующих с пищей.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что при остаточном давлении $P = 10\text{ мм.рт.ст.}$ достигается требуемое содержание остаточного стирола.

Однако, существующее на установке вакуумсоздающее оборудование не может обеспечить такое давление.

Рассмотрим существующие на сегодняшний день способы дегазации полимеров.

В патентах [4-10] предлагается экструдировать полимер в расширительную камеру в виде расплава, разделенного для более эффективного выделения из полимера остаточных летучих соединений на "ниспадающие нити", которые собирают после удаления из них оставшихся в полимере летучих соединений. Этот способ, применяемый в настоящее время на цеховой установке получения полистирола общего назначения, не обеспечивает достаточно эффективное удаление остаточного стирола.

Известны некоторые способы дегазации, осуществляемые путем добавления к полимеру инертного и летучего вещества. Такое вещество обычно называют «вспенивающим агентом», «порообразователем» или «отгоняющим средством», а также «способствующей удалению летучих соединений жидкостью» или «обезгаживающим средством». При испарении вспенивающего агента в расширительной камере в расплавленном полимере образуется большое количество пузырьков, что сопровождается существенным увеличением площади поверхности вспененной массы и удалением в результате диффузии из полимера оставшихся в нем летучих соединений. К числу наиболее распространенных в настоящее время вспенивающих агентов относятся вещества, описанные в патентах [11-17].

В патентах [18] и [19] предлагается вместо таких обычных вспенивающих агентов использовать сверхкритическую жидкость, которая при инъекции переходит в газообразное состояние и остается в растворе полимера, благодаря высокому давлению, которое создается во время инъекции. К таким сверхкритическим жидкостям, используемым в качестве вспенивающих агентов, относятся, например, сжиженный азот, сжиженный диоксид углерода и алканы, в частности, $\text{C}_4\text{-C}_6$ алканы.

Еще одним способом ускорить удаление летучих компонентов из расплавленного полимера является увеличение числа и скорости пузырьков [20].

Методы, используемые для увеличения количества пузырьков и их скорости образования (нуклеации), это добавление химических веществ [21] и ультразвуковое исследование [22]. Образование пузырьков в расплаве полимера может помочь ускорить достижение равновесия в обычных стренгах. Однако, этот упрощенный механизм не может получить значения ниже равновесия и, следовательно, имеет предельные значения.

Выводы

На основании полученных результатов и в ходе анализа работы установки были сделаны следующие выводы:

1. Для обеспечения требуемого уровня остаточного содержания стирола необходимо, чтобы при температуре 230 °С и остаточном давлении 10 мм.рт.ст. время сушки составляло не менее 30 минут.

2. Вакуумсоздающее оборудование действующего производства полистирола общего назначения сильно изношено, срок его эксплуатации составляет уже более 40 лет.

3. На основании проведенных исследований и анализа работы зарубежных установок для реконструкции узла вакуумной дегазации полистирола предлагается установка двух последовательных вакуум-камер с целью глубокой очистки полимера от остаточного стирола, либо замена существующей вакуумсоздающей аппаратуры на более эффективную. Наиболее перспективно в условиях действующего производства использовать схему с подачей вспенивающего агента.

Снижение содержания остаточного мономера приведет к значительному повышению качества готового полимера, а связанное с этим возможное увеличение мощности установки позволит получить дополнительную прибыль.

Также низкое содержание остаточного мономера позволяет расширить области применения полистирола общего назначения в пищевых упаковках и товарах народного потребления.

Литература

1. Patent EA007457. Process and apparatus for degassing a polymer / Galewski Jean-Marc, Goujon Hugues, Ville Nathalie / BP Chemicals Limited. Appl.: 14.08.2003.

2. Chen C.C. A Continuous Bulk Polymerization Process for Crystal Polystyrene, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1994, Volume 33, Issue 1, pp. 55-81. DOI:10.1080/03602559408010731

3. H. Mark (ed.). Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 3 - 15, 1964 – 1972.

4. US Patent 2970089. Devolatilizing polymeric compositions / Wilson Hunt, Samuel Ludington, James Amos / Dow Chemical Company. Filing Date: Jan 09, 1957. Issue Date: Jan 31, 1961.

5. US Patent 3853672. Falling strand devolatilizer using one preheater with two flash chambers / Robert Gordon, George McNeill / Monsanto Company. Filing date: Jan 9, 1973. Issue date: 1974
6. US Patent 3928300. Falling strand devolatilization technique / Carl Harberg / Monsanto Company. Filing date: Jan 9, 1973. Issue date: release 23.12.1975.
7. US Patent 4294652. Falling strand devolatilizer / Randolph Newman / Monsanto Company. Filing date: Jun 30, 1980. Issue date: Oct 13, 1981.
8. US Patent 5453158. Polymer devolatilizer / Clark Cummings, Bernard Meister / The Dow Chemical Company. Filing date: Mar 10, 1994. Issue date: Sep 26, 1995.
9. US Patent 5540813. Method for reducing volatiles in polymerized styrene / Jose Sosa, Robert Scates, James Weguespack, Bruce Blackmar, Scott Davis / Fina Technology, Inc. Filing date: Jan 19, 1994. Issue date: Jul 30, 1996.
10. US Patent 5874525. Devolatilizer tray array / Steven Krupinski, Douglas DesRoches / Nova Chemicals Inc. Filing date: Jan 24, 1997. Issue date: Feb 23, 1999.
11. US Patent 3688161. Anodes for solid electrolytic capacitors / Gerhart Klein, Ivan Wingood / P. R. Mallory & Co Inc. Filing date: Apr 23, 1971. Issue date: Aug 29, 1972.
12. US Patent 3773740. Devolatilization method / Ted Szabo / Union Carbide Corporation, New York. Filing date: Oct 21, 1971. Issue date: Nov 20, 1973.
13. US Patent 4195169. Devolatilizing polymers of styrene and acrylic or methacrylic acid / Duane Priddy / The Dow Chemical Company. Filing date: Nov 16, 1978. Issue date: Mar 25, 1980.
14. US Patent 4537954. Process for the preparation of polymer compositions having low volatile content / Toshihiko Ando, Norifumi Ito, Tetsuyuki Matsubara, Kozo Ichikawa, Susumu Fukawa, Tetsuo Maeda / Mitsui Toatsu Company, Toyo Engineering Corporation, Tokyo. Filing date: Mar 8, 1984. Issue date: Aug 27, 1985.
15. US Patent 5350813. Fluid assisted devolatilization / John Skilbeck / Novacor Chemicals (International) S.A. Filing date: May 27, 1993. Issue date: Sep 27, 1994.
16. US Patent 5380822. Water assisted devolatilization / John Skilbeck / Novacor Chemicals (International) S.A.; Filing date: May 27, 1993. Issue date: Jan 10, 1995.
17. US Patent 6410683. Polymer devolatilization process / Thomas Orr Craig / Nova Chemicals Europe Limited. Filing date: Feb 25, 2000. Issue date: Jun 25, 2002.
18. US Patent 5691445. Devolatilization / Steven Krupinski, James McQueen / Novacor Chemicals (International) S.A. Filing date: Mar 28, 1996. Issue date: Nov 25, 1997.
19. US Patent 5861474 United States, Int. Cl. Polymer devolatilization / Joseph Weller, Law / Novacor Chemrence Wilson, Michelle Rosenau, Pat Jimenez, Bernard Lescure / The Dow Chemicals Company. Filing date: Jul 23, 1996. Issue date: Jan 19, 1999.

20. Ramon J. Albalak†, Zehev Tadmor, Yeshayahu Talmon. Polymer melt devolatilization mechanisms, *AIChE Journal*, 1990, Volume 36, Issue 9, pp. 1313 - 1320. DOI: 10.1002/aic.690360904

21. Ramon J. Albalák, Zehev Tadmor and Yeshayahu Talmon, Blister-Promoted Bubble Growth in Viscous Polymer Melts, *MRS Proceedings*, 1991, Volume 237, 181. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-237-181>

22. US Patent 5468429. Ultrasound-enhanced devolatilization of thermoplastic plastics / Tzu-Li Li, I-Chung Tung, Duncan Yu. Filing date: Apr 15, 1994. Issue date: Nov 21, 1995.

REMOVAL OF RESIDUAL MONOMER FROM THE GENERAL PURPOSE POLYSTYRENE

O.U. Bondarenko¹, A.M. Kiryukhin^{2*},
R.A. Rahimkulov³, N.Yu. Alekseev¹, Z.D. Fedorova²
¹ Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
² LLC «R&D Centre Salavatnefteorgsintez», Salavat, Russia
³ JSC «Gazprom neftekhim Salavat», Salavat, Russia
e-mail: *28kam@snos.ru

Abstract. *The problem of removal of residual monomer from the general purpose polystyrene (GPPS) is discussed in the article. The features of the degassing stage of GPPS, which obtained by block polymerization, are studied. Optimal conditions of degassing process are suggested. Basic methods of residual monomer removing are described.*

Keywords: *General purpose polystyrene (GPPS), degassing, polymerization, residual monomer, styrene*

References

1. Patent EA007457. Process and apparatus for degassing a polymer / Galewski Jean-Marc, Goujon Hugues, Ville Nathalie / BP Chemicals Limited. Appl.: 14.08.2003.
2. Chen C.C. A Continuous Bulk Polymerization Process for Crystal Polystyrene, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1994, Volume 33, Issue 1, pp. 55-81. DOI:10.1080/03602559408010731
3. H. Mark (ed.). Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 3 - 15, 1964 – 1972.
4. US Patent 2970089. Devolatilizing polymeric compositions / Wilson Hunt, Samuel Ludington, James Amos / Dow Chemical Company. Filing Date: Jan 09, 1957. Issue Date: Jan 31, 1961.
5. US Patent 3853672. Falling strand devolatilizer using one preheater with two flash chambers / Robert Gordon, George McNeill / Monsanto Company. Filing date: Jan 9, 1973. Issue date: 1974
6. US Patent 3928300. Falling strand devolatilization technique / Carl Harberg / Monsanto Company. Filing date: Jan 9, 1973. Issue date: release 23.12.1975.
7. US Patent 4294652. Falling strand devolatilizer / Randolph Newman / Monsanto Company. Filing date: Jun 30, 1980. Issue date: Oct 13, 1981.
8. US Patent 5453158. Polymer devolatilizer / Clark Cummings, Bernard Meister / The Dow Chemical Company. Filing date: Mar 10, 1994. Issue date: Sep 26, 1995.
9. US Patent 5540813. Method for reducing volatiles in polymerized styrene / Jose Sosa, Robert Scates, James Weguespack, Bruce Blackmar, Scott Davis / Fina Technology, Inc. Filing date: Jan 19, 1994. Issue date: Jul 30, 1996.

10. US Patent 5874525. Devolatilizer tray array / Steven Krupinski, Douglas DesRoches / Nova Chemicals Inc. Filing date: Jan 24, 1997. Issue date: Feb 23, 1999.
11. US Patent 3688161. Anodes for solid electrolytic capacitors / Gerhart Klein, Ivan Wingood / P. R. Mallory & Co Inc. Filing date: Apr 23, 1971. Issue date: Aug 29, 1972.
12. US Patent 3773740. Devolatilization method / Ted Szabo / Union Carbide Corporation, New York. Filing date: Oct 21, 1971. Issue date: Nov 20, 1973.
13. US Patent 4195169. Devolatilizing polymers of styrene and acrylic or methacrylic acid / Duane Priddy / The Dow Chemical Company. Filing date: Nov 16, 1978. Issue date: Mar 25, 1980.
14. US Patent 4537954. Process for the preparation of polymer compositions having low volatile content / Toshihiko Ando, Norifumi Ito, Tetsuyuki Matsubara, Kozo Ichikawa, Susumu Fukawa, Tetsuo Maeda / Mitsui Toatsu Company, Toyo Engineering Corporation, Tokyo. Filing date: Mar 8, 1984. Issue date: Aug 27, 1985.
15. US Patent 5350813. Fluid assisted devolatilization / John Skilbeck / Novacor Chemicals (International) S.A. Filing date: May 27, 1993. Issue date: Sep 27, 1994.
16. US Patent 5380822. Water assisted devolatilization / John Skilbeck / Novacor Chemicals (International) S.A.; Filing date: May 27, 1993. Issue date: Jan 10, 1995.
17. US Patent 6410683. Polymer devolatilization process / Thomas Orr Craig / Nova Chemicals Europe Limited. Filing date: Feb 25, 2000. Issue date: Jun 25, 2002.
18. US Patent 5691445. Devolatilization / Steven Krupinski, James McQueen / Novacor Chemicals (International) S.A. Filing date: Mar 28, 1996. Issue date: Nov 25, 1997.
19. US Patent 5861474 United States, Int. Cl. Polymer devolatilization / Joseph Weller, Law / Novacor Chemrence Wilson, Michelle Rosenau, Pat Jimenez, Bernard Lescure / The Dow Chemicals Company. Filing date: Jul 23, 1996. Issue date: Jan 19, 1999.
20. Ramon J. Albalak†, Zehev Tadmor, Yeshayahu Talmon. Polymer melt devolatilization mechanisms, *AIChE Journal*, 1990, Volume 36, Issue 9, pp. 1313 - 1320. DOI: 10.1002/aic.690360904
21. Ramon J. Albalák, Zehev Tadmor and Yeshayahu Talmon, Blister-Promoted Bubble Growth in Viscous Polymer Melts, *MRS Proceedings*, 1991, Volume 237, 181. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-237-181>
22. US Patent 5468429. Ultrasound-enhanced devolatilization of thermoplastic plastics / Tzu-Li Li, I-Chung Tung, Duncan Yu. Filing date: Apr 15, 1994. Issue date: Nov 21, 1995.