دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال نهم، شماره‌ی ۳٤
بهار ۱۳۹۷، صفحات ۲۲-۱۷

بررسی و بهینه‌سازی عوامل موثر بر کیفیت پلی‌استایرن مقاوم

علی رضائی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

فهمیه درخشان فرد
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
f.dfard@gmail.com

چکیده

در فرآیند تولید پلی استایرن مقاوم که باید دارای استانداردهای مشخص و مطلوبی باشد، اغلب شرایطی پیش می‌آید که با تغییر کیفیت مواد اولیه و هم‌چنین تغییر شرایط خط تولید و معیوب بودن تجهیزات واحد تولیدی، کیفیت محصول در حد مطلوب قرار نمی‌گیرد و ممکن است در بازار مصرف، فروش نداشته و به شرکت عودت داده شود. علاوه بر این لازم است، شرایط تولید همواره به روز و قابل رقابت باشد. در این زمینه با انجام آزمایش‌های کاربردی بر روی نمونه‌های مختلف محصول پلی استایرن مقاوم، روش‌های موثر در بهینه‌سازی کیفیت محصول مورد بررسی قرار گرفته و سعی شده با ایجاد تغییرات در شرایط فرآیندی مانند: دما، فشار، دور میکسر، نوع و میزان رابر، میزان حلال، میزان افزودنی‌ها، استفاده از کاتالیزورهای پیشرفته‌تر، بهترین مقادیر و نتایج به‌دست آید تا بتوان از این نتایج برای تولید محصولی مقرون به صرفه و با کیفیت بالا استفاده نمود.

کلید واژه: استایرن-پلی استایرن مقاوم - میکسر - رابر – حلال–کاتالیزور.

مقدمه

پلی استایرن مقاوم ضربه‌پذیر که از آن به‌عنوان HIPS یاد می-شود، یک الاستومر ترموپلاستیک پلی‌استایرن بوده که خاصیت ضربه‌پذیری آن اصلاح شده است. این سیستم دوفازی، شامل یک فاز الاستیکی (لاستیک بوتادین) و یک فاز پیوسته پلی استایرن، می‌باشد و کاربردهای متنوعی دارد. از خصوصیات برجسته این گرید با فرمول شیمیائی (C8-H8)x (C4-H6)x ، ضربه‌پذیری خوب همراه با قیمت مناسب است. افزودن رابر پلی‌بوتادین موجب افزایش چقرمگی، استحکام ضربه‌ای و افزایش کشش طول محصول می‌گردد. این عمل شفافیت پلی استایرن را نیز از بین می‌برد. وزن مخصوص پلی استایرن مقاوم حدود ۰/۹۳۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب و در دمای ۹۸ درجه سانتی‌گراد نرم می‌شود. این پلیمرتا حدودی قابل انعطاف، مقاوم و به رنگ سفید است. اکسیژن در مجاورت نور و حرارت روی پلی استایرن اثر می-گذارند و رنگ آن را زرد می‌کنند. پس در فرآیند تولید نیاز به افزودن مواد آنتی اکسیدانت و پایدار کننده می‌باشد. در حدود سال ۱۹۳۱ شرکت ای جی فاربن در آلمان شروع به تولید پلی استایرن کرد. در سال ۱۹۳۰، داو اقدام به تولید مونومراستایرن از کراکینگ اتیل بنزن کرد و توانست استایرن را از فرآورده‌های نفتی سنتز نماید و سپس آن را پلیمریزه کند. ضربه‌پذیری پایین، شکنندگی پلی استایرن معمولی که تا حدودی مصرفش را محدود می‌کرد، سبب شد که دانشمندان به میزان ۵ الی ۱۵ درصد رابر پلی بوتادین در ساختار مولکولی آن وارد کنند. این محصول به‌نام ایمپکت پلی استایرن معروف شد و در سال ۱۹۴۶ به صورت تجاری توسط شرکت داو به بازار عرضه شد.

به‌طور خلاصه حدود ۸۶ درصد مونومر استایرن، حدود ۱۰ در صد رابر و حدود ۳ الی ۴ درصد روغن معدنی، بعلاوه سایر مواد افزودنی شیمیایی را در مخزنی مخلوط می‌کنند و آن را پس از گرم کردن توسط یک مبدل حرارتی به‌داخل راکتور پلیمریزاسیون که مجهز به هم‌زن می‌باشد، فرستاده و پلیمر را پس از تکمیل پلیمریزاسیون در خلاء گرم نموده تا مواد فرار آن جدا شود. سپس مواد به صورت رشته‌ای در آمده و سرد می‌شود. رشته‌ها به صورت قطعات کوچک بریده شده و پس از بسته‌بندی به بازار عرضه می‌شود [۳-۲-۱].

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، سعی شده تاثیر کلیه آیتم‌های موثر بر کیفیت محصول پلی استایرن مورد بررسی قرار گیرد و بهینه‌سازی به صورت نتایج عملی و تجربی بیان گردد. مواد اولیه اصلی برای تولید پلی استایرن مقاوم، منومر استایرن بوده که تقریبا ۸۶ درصد مواد اولیه را شامل می‌شود. حدود ۱۰ درصد رابر بوتادئین و ماده دیگری که تقریبا ۳ درصد مابقی را شامل می-شود، روغن معدنی (Mineral Oil) است. از سایر مواد حلال اتیل بنزن، آغاز گر، آنتی اکسیدانت، روان کننده‌ها، مصرف بسیار کمی دارند [۳-۴].

- شاخص جریان مذاب (Melt Flow Index)

که هدف تعیین سرعت جریان مذاب گرانول پلی استایرن مقاوم می‌باشد. MFI تحت شرایط دما و فشار مشخص و براساس روش ASTM ۱۲۳۸ اندازه‌گیری می‌شود. مقدار مشخصی از گرانول به داخل سیلندر دستگاه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، ریخته شده و مقدار پلیمر خروجی از روزنه دستگاه در مدت ۱۰دقیقه وتحت فشار وزنه ۵ کیلوگرم به-عنوان MFI برحسب gr/ min ۱۰ گزارش می‌شود. مقدار مجاز برای گرید ۷۲۴۰ (۵/۵-۳/۵ گرم در ده دقیقه) [۴-۶].

- شاخص مقاومت در برابر ضربه (Izod Impact Strength)

که هدف تعیین مقاومت پلاستیک ها در مقابل ضربه می‌باشد. یک پاندل استاندارد چکشی که بر روی دستگاه نصب شده است، جهت شکستن نمونه پلیمری مورد استفاده قرار گرفته و انرژی مورد نیاز جهت شکستن پلیمر را اندازه‌گیری می-کنند. مقدار مجاز برای گرید ۷۲۴۰ (بالاتر ۸/۵ kj/ m^2) [۷-۸].

- **شاخص دمای نرمی (Vicat Softening Temprature)**

که هدف تعیین درجه حرارتی است که در آن دما، پلیمر نرم شده و قابلیت نفوذ پذیری توسط سوزن مخصوص را پیدا می‌کند. دمای نرمی با قابلیت حرکت مولکول‌ها در پلیمر ارتباط دارد. یک سوزن ته صاف را تحت تنش یک جرم مشخص قرار داده به‌طوری‌که این سوزن در تماس مستقیم با نمونه باشد. مقدار مجاز برای گرید ۷۲۴۰ (بالاتر از ۹۴ درجه سانتی‌گراد) [۱,۹].

- **شاخص مقدار مونومر باقی‌مانده (Residual Monomer)**

که هدف تعیین مقدار مونومر باقی‌مانده درنمونه پلی استایرن می‌باشد. با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف غلظت مونومر باقی‌مانده در نمونه را برحسب PPM اندازه‌گیری می‌کنند. مقدار مجاز برای گرید ۷۲۴۰ (پائین‌تر از ppm ۵۰۰). مقدار مجاز برای گرید ۸۳۵۰ (پائین‌تر از ppm ۵۰۰)[۳,۲].

- **درصد تبدیل Solid Content**

برای آگاهی از چگونگی پیشرفت پلیمریزاسیون در اثر تغییرات اعمال شده بعد از هر پمپ زیر راکتور یا فرار زدا یک شیر نمونه‌گیر نصب می‌شود که از آن‌جا و تحت شرایط خاص مقداری از پلیمر به‌عنوان نمونه در زمان‌های مشخص گرفته می‌شود تا میزان مونومر استایرن واکنش نداده اندازه‌گیری و با توجه به آن مقدار مونومر تبدیل شده و به شکل پلیمر درآمده مشخص شود [۶,۱۰].

دستگاه‌ها و نمونه‌گیری

با استفاده از دستگاه‌های اندازه‌گیری RSM, MFI, IZOD, SOLID CONTENT, VICAT و دستگاه‌های GC آزمایشگاه خط C, E پتروشیمی تبریز، آزمایش‌ها لازم بر روی نمونه‌ها انجام می‌گردد. روش نمونه‌گیری به‌صورت دستی و با نمونه‌های مایع، مذاب پلیمر و جامد انجام می‌گردد.

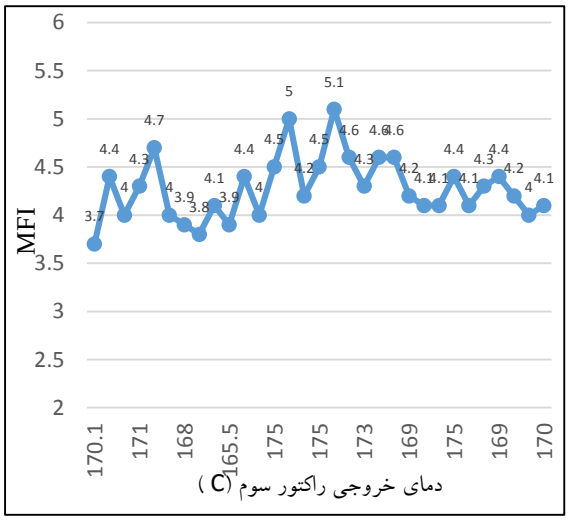
- نمونه مواد به‌صورت مایع و با حجم ۲۰۰ الی ۳۰۰ سی سی، نمونه‌های GC برای به‌دست آوردن ترکیب درصد مواد و کیفیت آن‌ها که برای نمونه‌های مانند استایرن، مواد برگشتی، روغن معدنی و مواد پرج شونده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

- نمونه مواد به صورت مذاب به مقدار ۵۰ الی ۱۰۰ گرم، نمونه‌هایی برای به‌دست آوردن درصد تبدیل و مقدار Solid

- نمونه مواد به صورت جامد به اندازه ۲۰۰ الی ۳۰۰۰ گرم، برای به‌دست آوردن مقادیر IZOD, MFI, VICAT، مونومر باقی‌مانده در محصول، شفافیت، جرم ملکولی، دانسیته و ...

یافته‌ها و بحث

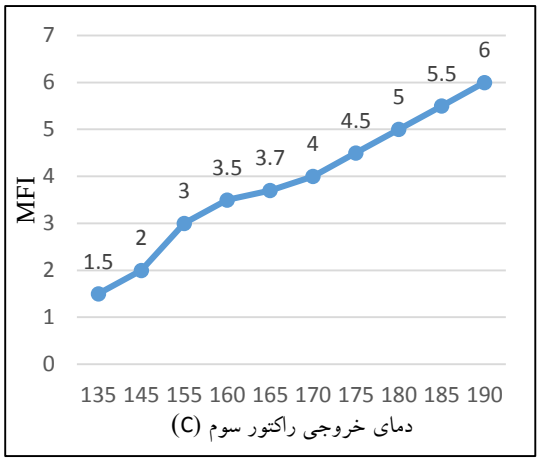
آزمایش‌های متعددی بر روی محصول تولیدی در بهمن ماه ۱۳۹۶ بر روی محصول HIPS تولیدی واحد پلی استایرن جدید تبریز انجام شده است. در ابتدا با تست یک ماهه، تاثیر دمای خروجی راکتور آخر پلی مریزاسیون بر روی نتایج MFI تست و بررسی شده است.



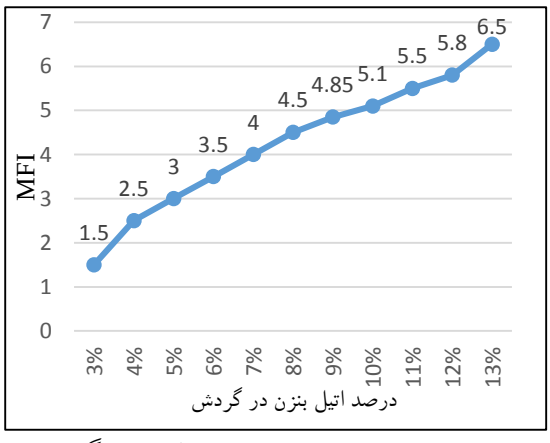
نمودار ۱: تغییرات MFI و دمای خروجی راکتور سوم (بهمن ماه ۹۶)

در نمودارهای بعدی تاثیر عوامل مختلف بر روی پارامترهای مهم پلی استایرن مقاوم که از طریق انجام آزمایش‌های متعدد به‌دست آمده، رسم شده است.

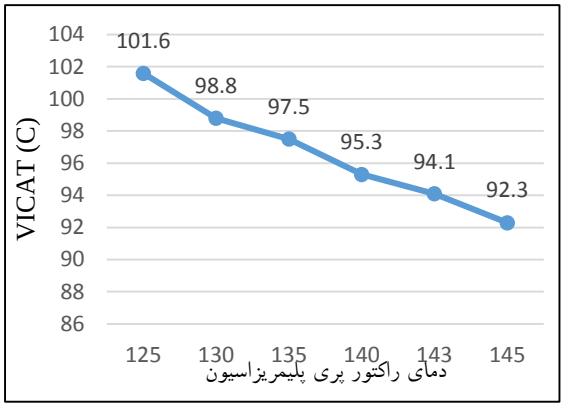
در این‌جا در جهت بهینه‌سازی عوامل موثر بر کیفیت محصول پلی استایرن مقاوم، تاثیر متغییرهای مستقل مانند دما، درصد روغن معدنی، درصد حلال، مقدار آب تزریقی به فرار زدای دوم، مقدار مونومر باقی‌مانده، تزریق پراکساید را بروی متغییرهای وابسته مانند جقرمگی یا مقاومت ایزود، شاخص مذاب، نقطه نرم شدن، مقدار مونومر باقی‌مانده، درصد تبدیل، مقدار رابر مصرفی نشان داده شده است.



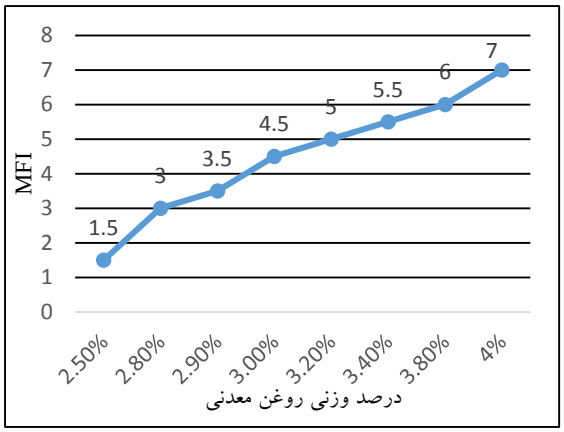
نمودار۲: تغییرات MFI با تغییرات دمای خروجی راکتور سوم



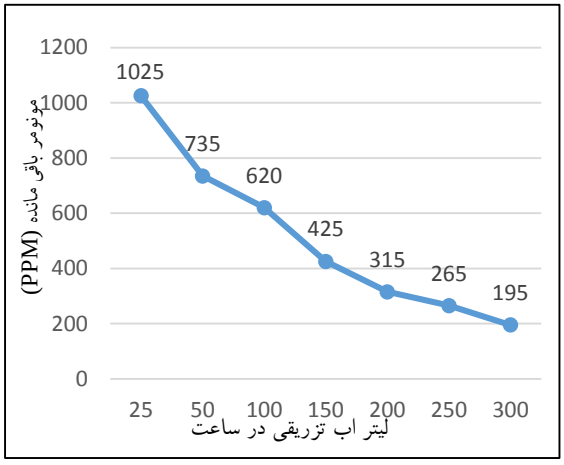
نمودار۳: تغییرات MFI با تغیر درصد اتیل بنزن در گردش



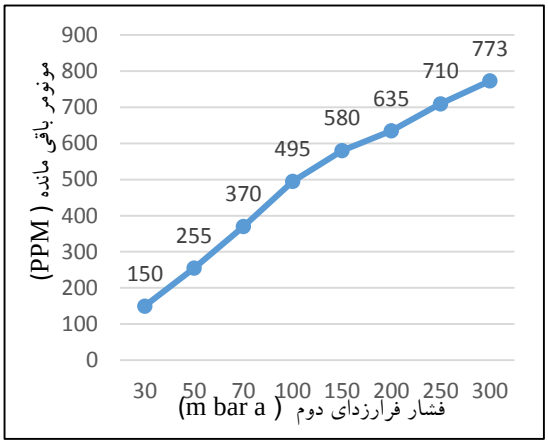
نمودار۴: تغییرات دمای نرمی با دمای راکتوراول



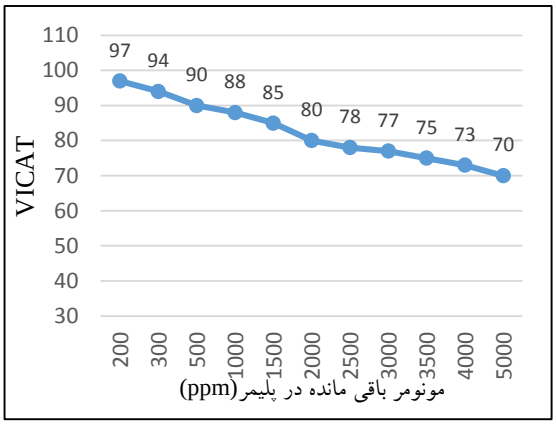
نمودار ۵: تغییرات MFI با تغییر درصد وزنی روغن معدنی



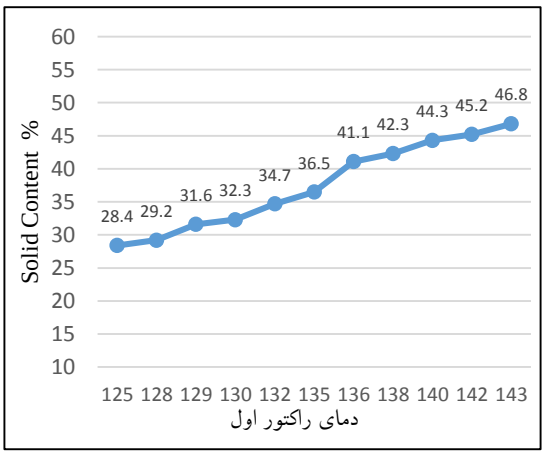
نمودار ۶: تغییرات RSM با میزان تزریق آب مقطر



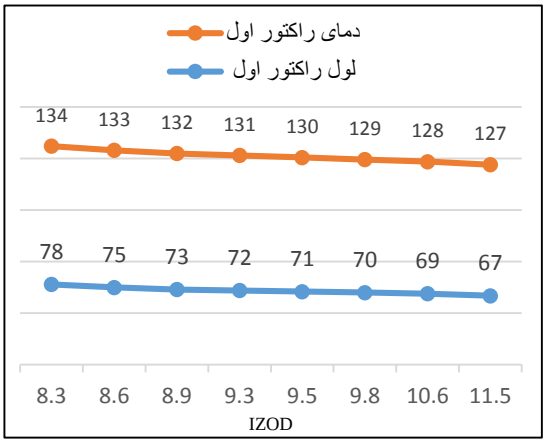
نمودار۷ : تغییرات RSM بر حسب فشار فرار زدای دوم



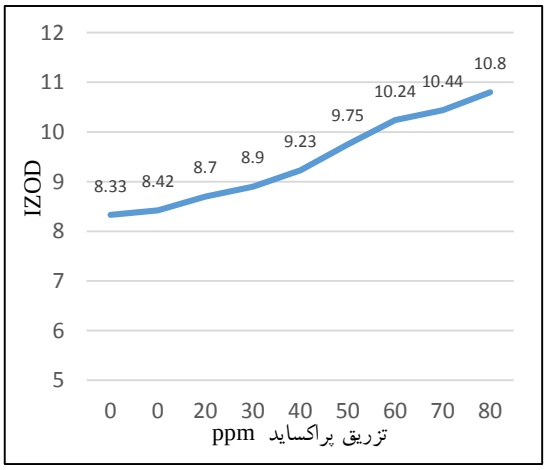
نمودار ۸ : تغییرات دمای نرمی پلیمر بر حسب مونومر باقی مانده استایرن



نمودار ۹: تغییرات افزایش درصد تبدیل بر حسب دما



نمودار ۱۰: تغییرات افزایش پراکساید بر مقاومت ضربه پذیری محصول



نمودار۱۱: تغییرات کاهش دما و لول راکتور اول بر مقاومت ضربه پذیری محصول

نتیجه‌گیری

افزایش دما باعث تولید رادیکال آزاد بیش‌تر، تعداد زنجیره‌های پلیمری بیش‌تر ودر نتیجه میزان تولید محصول بیش‌تر می‌شود. اما به واسطه افزایش دما طول زنجیره پلیمری کم‌تر شده و بنابراین جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی کاهش یافته، سپس MFR افزایش و متناسب با آن دمای نرمی کاهش پیدا می‌کند. یعنی دما یک عاملی است که نسبت مستقیم با تناژ و نسبت عکس با کیفیت محصول دارد. کاربرد اتیل بنزن به‌عنوان یک حلال، برای کنترل واکنش،کنترل شاخص مذاب،کنترل ویسکوزیته و جرم مولکولی می‌باشد. بعلاوه از این حلال جهت جلوگیری از گرفتگی و چک شدن مسیرها و تجهیزات به‌عنوان عمال خنثی کننده واکنش استفاده می‌شود.

میزان اتیل بنزن در حال چرخش، حدود ۵ تا ۱۰ درصد حجم کلی مواد داخل خط تولید است. تغییر فرمولاسیون و بهینه سازی مصرف PBR و روغن معدنی در این تحقیق به ترتیب با تغییر از ۱۰/۵ درصد رابر به ۹/۵ درصد رابر و کاهش مصرف روغن معدنی از ۳/۴ درصد روغن به ۲/۹ درصد روغن انجام گردید. روغن معدنی نقش اساسی در مقدار شاخص مذاب دارد. به خاطر کاهش PBR مصرفی، بهینه‌سازی و کاهش حدود ۱۰ درصدی آنتی اکسیدانت مصرفی نیز اعمال می-گردد.

با توجه به نتایج به‌دست آمده، طی تست عملیاتی تزریق پراکسید آرال کشور ترکیه به میزان حداکثر PPM ۱۰۰ در واحد HIPS، کاهش دمای راکتور اول پلیمریزاسیون در حدود °C ۴ از °C ۱۳۳ به حدود °C ۱۲۹ اعمال شد. افزایش تولید محصول HIPS بیش از ۶۰۰ کیلوگرم در ساعت (از ۵/۴ به ۶ تن در ساعت). بهبود در استحکام ضربه‌ای (Impac Izod) پلی‌استایرن مقاوم و مقدار نسبتا ثابت MFI.

منابع

[1] Rodriguez., F, 1982, Principles of polymer systems .McGraw-Hill. Singapore .

[2] Bridson ,j., 2016 Brydson's Plastics Materials, Eighth Edition.

[3] Auto chem Operatig Manual 2007.

[4] Freeguard, G. F., 1972, Rubber Modified Polystyrene: Structural Variation Induced During Pre-polymerization, 1-5.

[5] ASTM D1238-13, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTMInternational, West Conshohocken, PA, 2013.

[6] Nielsen, L. E, and Landel, R, F., 1994, Mechanical properties of polymers and composites. Second edition. Marcel Dekker. New York.

[7] ASTM D256-10e1. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

[8] Noskova, N.A., Yenalev, V.D, and Bulatova, V.M., 1985, The Mechanism of Phase Structure Formation in Ipmact-Resistant Polystyrene in the Initial Stage of Copolymerization of Styrene with Polybutadiene , 1-8.

[9] ASTM D1525-09, Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.

[10] Khanh, T.Vu., 1998, Time – Temperature Dependence in Fracture Behavior of High Impact Polystyrene, 1-9.