

Е.А.БРАЦЫХИН

Технология
пластических
масс



« Х И М И Я »

Е. А. БРАЦЫХИН

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

*Издание 2-е,
переработанное и дополненное*

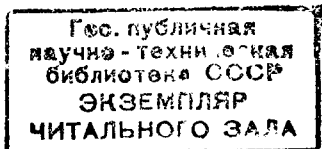
*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для химических техникумов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение
1974

6П7.55
УДК 678.5/6(078.5)

Б87



74-15984

Брацыхин Е. А.

Б87 Технология пластических масс, изд.
2-е, пер. и доп., Л., «Химия», 1974.

352 стр., 81 рис., список литературы 36 ссылок.

В книге в соответствии с учебной программой для техникумов изложены основы химии и технологии пластмасс. Второе издание переработано и дополнено в соответствии с новыми достижениями химической науки и технологии.

Книга предназначена в качестве учебного пособия по курсу «Технология пластических масс» для учащихся техникумов, а также может быть полезна инженерно-техническим работникам промышленных предприятий, выпускающих и перерабатывающих пластические массы.

Б $\frac{31410-075}{050(01)-74}$ 75-74

6П7.55

Рецензенты: канд. хим. наук
Г. А. Балаев, В. Г. Диденко

Редактор Е. А. Анисимов

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Введение	8
Понятие о пластмассах и краткий обзор развития промышленности пластических масс	8
Свойства и применение пластмасс	11
Классификация пластмасс	12

Часть первая

Основные понятия химии и физико-химии полимеров

<i>Глава I. Свойства полимеров</i>	15
Структура макромолекул	15
Кристаллическое и аморфное состояния полимеров	20
Физические состояния полимеров	23
Полидисперсность и молекулярный вес полимеров	24
Деструкция полимеров	26
Пластификация полимеров	27
<i>Глава II. Основы реологии полимеров</i>	28
Закономерности деформации различных тел	28
Термомеханические кривые	32
Реологические модели	33
<i>Глава III. Методы получения полимеров</i>	35
Полимеризация	35
Цепная полимеризация	36
Ступенчатая полимеризация	42
Основы кинетики процесса полимеризации	43
Факторы полимеризации	45
Методы полимеризации	46
Сополимеризация	49
Теломеризация	55
Поликонденсация	55

Часть вторая

**Полимеры и пластмассы,
получаемые цепной полимеризацией**

Глава IV. Полимеры непредельных углеводородов	59
Полиэтилен	59
Свойства этилена	60
Полимеризация этилена при высоком давлении	60
Полимеризация этилена при низком давлении	64
Полимеризация этилена при среднем давлении	68
Гранулирование полиэтилена	70
Свойства полиэтилена	70
Иономеры	73
Применение полиэтилена	74
Полипропилен	75
Полиизобутилен	77
Свойства и применение полиизобутилена	79
Стирол и полистирол	80
Свойства и получение стирола	80
Полимеризация стирола	81
Свойства и применение полистирола	85
Сополимеры стирола	87
Полистирольные пенопласты	89
Поли- <i>n</i> -ксилилен	92
Глава V. Полимеры галогенированных непредельных углеводородов	92
Поливинилхлоридные пластмассы	92
Получение и свойства винилхлорида	92
Полимеризация винилхлорида	93
Свойства поливинилхлорида	100
Пластикаты	100
Винипласт	108
Винилиты	113
Перхлорвинил	113
Винилиденхлорид и его полимеры	114
Фторопласты (фторлоны)	116
Общие сведения о фторопластах	116
Политетрафторэтилен	116
Политрифторхлорэтилен	120
Поливинилфторид. Фторсодержащие сополимеры	123
Плавкие фторопласты	123
Глава VI. Поливинилацетат. Поливиниловый спирт и его производные	124
Поливинилацетат	124
Полимеризация винилацетата	124
Свойства поливинилацетата	127
Поливиниловый спирт	127
Получение	127
Свойства и применение	130
Ацетали поливинилового спирта	131
Полимеры простых эфиров винилового спирта	136

Глава VII. Полиакрилаты	137
Акриловая кислота, ее эфиры и полимеры	137
Акрилонитрил. Полиакрилонитрил	138
Метакриловая кислота, ее эфиры и полимеры	139
Свойства и применение полиакрилатов	141
Глава VIII. Полимеры кислородсодержащих соединений и ацетилена	143
Полимеры аллилового спирта и его эфиров	143
Пентапласт (пентон)	144
Полиформальдегид	145
Полимеры ацетилена. Этиноль. Асбовинил	149

Часть третья

Смолы и пластмассы, получаемые поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией

Глава IX. Фенопласты	151
Фенольное сырье	151
Альдегиды	155
Образование фенолоальдегидных смол	157
Взаимное превращение новолачных и резольных смол	161
Производство новолачных смол периодическими способами	162
Производство резольных смол периодическими способами	169
Производство твердых резольных смол и резольных лаков	169
Производство эмульсионных смол	171
Производство фенолоспиртов. Фенолоформальдегидный концентрат	171
Смолы на основе резорцина, фурфуrolа, древесины и лигнина	172
Методы непрерывного производства фенолоальдегидных смол	175
Методы утилизации и обезвреживания фенольных вод	177
Прессовочные фенолоальдегидные материалы	178
Компоненты пресс-материалов	178
Методы получения пресс-порошков	186
Технические требования к пресс-порошкам	195
Пресс-материалы с длиноволокнистым наполнителем	200
Волокнит	200
Асборезиты. Стекловолокниты	203
Слоистые фенопласты	205
Текстолит	205
Стеклотекстолит	211
Асботекстолит и асболит	213
Гетинакс	214
Лакированная бумага	215
Древеснослоистые пластики	217
Фаолит	221
Глава X. Фурановые смолы и пластмассы на их основе	227
Глава XI. Аминопласты. Анилиноформальдегидные смолы	229
Сырье для аминопластов	229
Механизм поликонденсации и свойства мочевино- и меламиноформальдегидных смол	230
Производство мочевиноформальдегидных пресс-порошков периодическим способом	233

Производство мочевиноформальдегидных пресс-порошков непрерывным способом	236
Аминопласты на основе меламина	237
Слоистые материалы на основе аминопластов	238
Мипора	239
Мочевиноформальдегидные клеи, лаки и пропиточные составы	241
Анилиноформальдегидные смолы	242
Глава XIII. Полиэфиры	244
Механизм получения полиэфиров	244
Сырье для полиэфирных смол	245
Насыщенные полиэфиры	248
Глифталевые смолы	248
Полиэтилентерефталат	250
Поликарбонаты	251
Полиарилаты	254
Полифениленоксид	254
Ненасыщенные полиэфиры	254
Препреги	258
Премиксы	259
Глава XIII. Эпоксидные смолы	260
Глава XIV. Армированные пластмассы. Сотопласты. СВМ	268
Армированные пластмассы	268
Сотопласты. СВМ	273
Глава XV. Полиамиды. Полиуретаны. Полиимиды	274
Полиамиды	274
Сырье	275
Механизм образования полиамидов	276
Производство полиамидов	278
Свойства и переработка полиамидов	282
Полиимиды	283
Полиуретаны	284
Пенополиуретаны	285
Глава XVI. Иониты	289
Катиониты	291
Аниониты	293
Применение ионитов	294
Устройство и эксплуатация ионообменных установок	295
Глава XVII. Элементарорганические полимеры	296
Кремнийорганические полимеры	296
Получение кремнийорганических полимеров	299
Кремнийорганические пресс-материалы. Лаки	301
Жидкие силиконы	303
Кремнийорганические каучуки	303
Свойства и применение полисилоксанов	304

Часть четвертая

Эфиры целлюлозы и пластмассы на их основе

<i>Глава XVIII. Целлюлоза</i>	307
Строение и свойства	307
Спутники целлюлозы в природных материалах	309
Подготовка хлопковой целлюлозы	309
<i>Глава XIX. Эфиры целлюлозы</i>	311
Сложные эфиры целлюлозы	311
Нитрат целлюлозы	312
Ацетаты целлюлозы	314
Апетобутират целлюлозы	326
Простые эфиры целлюлозы	323
Этилцеллюлоза	328
Метилцеллюлоза	333
Бензилцеллюлоза	333
<i>Глава XX. Пластмассы на основе эфиров целлюлозы</i>	335
Целлулоид	335
Сырье	335
Производство целлулоида	336
Свойства и применение целлулоида	338
Этролы	339
Ацетилцеллюлозный этрол	339
Этилцеллюлозный этрол	340
Нитроцеллюлозный этрол	341
Литература	343

ПРЕДИСЛОВИЕ

При подготовке книги ко второму изданию были внесены изменения в связи с модернизацией технологических процессов, учтен опыт использования книги учащимися техникумов, студентами вузов и инженерно-техническими работниками промышленности пластических масс.

Во втором издании существенно переработаны разделы, касающиеся производства полиэтилена (особенно при низком давлении), полистирола, поливинилхлорида и др.; введена новая глава «Фурановые смолы и пластмассы на их основе», дано понятие о новых термостабильных и теплостойких материалах типа полиимидов, полиарилатов, поли-*n*-ксилилена, полифениленоксида.

Разрозненные в первом издании сведения по физико-химии полимеров собраны в общую главу, в которую введены также основные понятия о реологии полимерных расплавов. Необходимость включения этого нового раздела вызвана тем, что определение реологических характеристик полимера получает все большее значение не только при переработке, но и в технологии изготовления пластических масс.

Все замечания и пожелания читателей будут приняты автором с благодарностью.

Выражаю искреннюю благодарность рецензентам канд. хим. наук Г. А. Балаеву и преподавателю Днепропетровского химико-механического техникума В. Г. Диденко за внимательный просмотр рукописи и ряд полезных указаний.

Е. А. Брацыхин

ВВЕДЕНИЕ

ПОНЯТИЕ О ПЛАСТМАССАХ И КРАТКИЙ ОБЗОР РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Под названием *пластические массы*, или пластмассы, объединяют весьма большую группу материалов, состоящих полностью или частично из полимеров и обладающих на некоторой стадии переработки свойством пластичности.

Полимеры — это соединения, в молекулах которых одинаковые группы повторяются многократно (от греч. «поли» — много и «мерос» — доля, часть).

Пластичностью называется способность тела к пластической деформации, которая заключается в изменении формы тела под влиянием внешних механических усилий, без нарушения связи между частицами, причем новая форма сохраняется после прекращения внешнего воздействия.

Первым промышленным пластическим материалом был эбонит, полученный в 1843 г. и нашедший применение для протезирования, в качестве электроизоляции и материала для изготовления различных мелких изделий.

К 1872 г. относится начало производства целлулоида, который стали широко применять для изготовления галантерей, игрушек и некоторых деталей технического назначения. В настоящее время промышленное значение целлулоида непрерывно снижается вследствие его горючести и появления новых негорючих пластиков.

В 1897 г. был разработан способ получения галалита, однако необходимость затрат на его производство пищевого материала казеина, а также получение новых пластмасс с лучшими техническими свойствами привели к резкому сокращению производства галалита,

В XIX в. и в первом десятилетии XX в. пластмассы применялись почти исключительно в легкой промышленности и главным образом как заменители естественных материалов и, частично, металлов, а в двадцатых годах XX в. они приобрели и самостоятельное значение в качестве новых материалов.

В начале XX в. благодаря работам Л. Бакеленда, Г. С. Петрова и др. было положено начало производства фенопластов — пластмасс на основе фенолоальдегидных смол. Высокие электроизоляционные и механические свойства фенопластов и простота изготовления изделий из них значительно расширили круг применения пластмасс, обусловили проникновение их в тяжелую промышленность (электротехнику, машиностроение и др.).

В конце первой мировой войны необходимость переработки для мирных целей значительных запасов пироксилина привела к разработке материалов, получивших в СССР название этролов, а за рубежом — тролитов. Этролы, или тролиты, получили применение в технике слабых токов и для облицовки автомобильных штурвалов.

В двадцатых годах текущего века, в связи с разработкой промышленного метода синтеза мочевины, начало развиваться производство аминопластов. Красивый внешний вид этих пластмасс определил их преимущественное применение в качестве декоративного материала и для изготовления посуды; в электротехнике слабых и сильных токов аминопласты нашли ограниченное применение, так как их электроизоляционные и механические свойства невысоки.

Производство полимеризационных пластмасс было теоретически подготовлено работами ряда ученых, среди которых в первую очередь следует назвать А. М. Бутлерова — создателя теории химического строения органических соединений, Г. Г. Густавсона, получившего в 1884 г. первые жидкие низкомолекулярные полимеры этилена, С. В. Лебедева, разработавшего способ получения синтетического натрий-бутадиенового каучука, и др. Большое значение имели также работы Н. Н. Семенова, С. С. Медведева, В. А. Каргина и ряда других советских ученых. Из иностранных ученых следует выделить В. Карозерса и Г. Штаудингера, которые провели ряд исследований по разработке теоретических основ промышленного получения многих полимеризационных пластмасс.

В тридцатых годах XX в. на основе поливинилхлорида были разработаны материалы типа пластиката, которые нашли широкое применение в качестве кабельной изоляции, для изготовления плащей, летней обуви, дамских сумок и других галантерейных изделий, а позднее — жесткий пластик винипласт. В эти же годы были синтезированы органические стекла (полиакрилаты) и получены простые эфиры целлюлозы, из которых наибольшее промышленное значение получили метил-, этил- и карбоксиметилцеллюлоза.

Почти одновременно с поливинилхлоридными пластиками начали производить полистирол. Высокие диэлектрические свойства

и красивый внешний вид этого полимера обусловили его широкое применение как высококачественного диэлектрика и для изготовления изделий бытового назначения. В дальнейшем были разработаны сополимеры стирола: материалы СН, СНП, МСН и ударопрочные полистиролы.

К 1940 г. относится начало производства полиэтилена. Благодаря сочетанию ряда высоких технических свойств и доступности сырья полиэтилен занял ведущее положение в промышленности пластмасс. В первое время полимеризация этилена проводилась при давлении до 2000 кгс/см^2 , в 1955 г. К. Циглером был разработан метод полимеризации при низком давлении.

В 40-х годах возникает производство полиамидов и кремний-органических полимеров — силиконов. Полиамиды применяются в основном для изготовления синтетических волокон и машиностроительных деталей, а силиконы, благодаря высокой термостабильности и теплостойкости, — для производства теплостойких деталей и в качестве силиконовых жидкостей для гидрофобизации и смазки.

Известные еще с 1934 г. эпоксидные смолы приобретают в 50-х годах широкое промышленное значение в качестве связующего для стеклопластиков, изготовления клеев и компаундов.

В 50-х и 60-х годах наряду с разработкой новых полимеров наблюдается весьма широкая модификация свойств существующих полимеров за счет совмещения различных полимеров и сополимеризации. Этот период характеризуется резким увеличением объема производства термопластов, особенно полимеризационных, и высоким уровнем производства терморезактивных пластмасс, которое, однако, по темпам развития отстает от термопластов.

Мировая выработка синтетических смол и пластмасс увеличилась с 20 тыс. т в 1920 г. до 30 млн. т в 1970 г. По научным прогнозам в 1975 г. она должна составить 50 и в 1980 г. — 100 млн. т.

В России химическая промышленность была слабо развита. Только после революции в результате индустриализации и создания мощной химической промышленности появилась база для промышленности пластических масс.

В тридцатых годах под руководством Г. С. Петрова, С. Н. Ушакова, П. П. Лосева, К. А. Андрианова, А. А. Ваншейдта и ряда других ученых начинают развиваться теоретические исследования и разрабатываться технологические процессы производства пластмасс. В лабораторных и полужаводских условиях совершенствуются существующие и создаются новые пластики.

Начиная с 1940 г. промышленность пластических масс в СССР обгоняет по темпам развития другие отрасли промышленности. В 1960 г. в СССР было выпущено 332 тыс. т пластмасс, а в 1972 г. — уже 2035 тыс. т. Согласно директивам XXIV съезда КПСС за пятилетие 1971—1975 гг. выпуск пластических масс и синтетических смол должен возрасти примерно в два раза.

Наряду с увеличением объема выпускаемой продукции современный период характеризуется также применением все более

передовых методов производства пластмасс, переходом на непрерывные процессы, внедрением процессов получения блоксополимеров, привитых сополимеров и т. п., позволяющих получить материалы с заданными свойствами, а также новыми методами переработки пластмасс в изделия.

Рост производства пластмасс требует расширения сырьевой базы. Мощным источником сырья для производства синтетических материалов становятся нефтепродукты и природные газы. При переработке нефти методами термического и каталитического крекинга получается значительное количество жидких и газообразных веществ, например этилена и пропилена, на основе которых производят полиэтилен и полипропилен. Основную часть природных газов составляет метан, из которого получают ацетилен — сырье для синтеза ацетальдегида, уксусной кислоты, уксусного ангидрида и виниловых мономеров.

Попутные газы, т. е. газы, выделяющиеся при добыче нефти, состоят из метана и насыщенных углеводородов, которые путем крекинга и химического воздействия могут перерабатываться в ненасыщенные соединения.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТМАСС

Быстрый рост промышленности пластических масс объясняется рядом причин, важнейшие из которых следующие.

1. Пластические массы характеризуются комплексом ценных свойств: многие из них легки, механически прочны и не хрупки, обладают исключительными техническими свойствами (например, политетрафторэтилен по химической стойкости превосходит золото и платину), высокими электроизоляционными и антикоррозионными свойствами, красивым внешним видом; многие пластмассы прозрачны.

2. Основное сырье для многих пластмасс недорого и широко распространено (нефтепродукты, природный газ).

3. Переработка пластмасс в изделия разной конфигурации — процесс относительно дешевый и несложный.

4. Строительство предприятий по производству и переработке пластмасс требует сравнительно небольших капиталовложений, которые быстро окупаются.

В настоящее время пластические массы широко проникли во все отрасли народного хозяйства. В электротехнике, радио- и телевизионной технике пластические массы используются как материалы для электроизоляции и изготовления корпусов приборов и установок. Полиэтилен, полистирол и политетрафторэтилен пригодны для высокочастотной и ультравысокочастотной изоляции.

В машиностроении широко распространены пластмассовые подшипники, шестерни и другие детали. Кузов автомобиля из стеклопластика значительно легче металлического.

Судостроительная промышленность потребляет пластические массы в весьма значительных количествах в качестве конструкционного, электро- и теплоизоляционного материала. Из пластмасс изготовляют корпуса катеров и лодок.

В оптической промышленности дорогие сорта силикатного стекла успешно заменяются органическим — более дешевым, легким и небьющимся. Органические стекла способны пропускать ультрафиолетовые лучи, обладающие, как известно, свойством убивать многие болезнетворные бактерии и оздоравливать жилые помещения.

Полиакрилаты и поливинилхлоридные пластмассы применяются в хирургии и для изготовления зубных протезов, а также для замены частей сердечной и желудочной систем.

В больших количествах пластмассы расходуются в легкой промышленности — на галантерейные изделия и игрушки.

Солидным потребителем пластмасс является строительная промышленность. Из древесностружечных и древесноволокнистых плит изготовляют полы и стенные панели, а для внутренней облицовки стен и покрытия полов используют пластмассовые плитки и рулонные материалы. Применяют пластмассы также для санитарно-технического оборудования зданий и для кровли.

В сельском хозяйстве пластмассовыми пленками покрывают парники, защищают зерно и овощи от атмосферных осадков и употребляют их при устройстве силосных хранилищ.

Наряду с высокими техническими свойствами для пластических масс характерны и некоторые специфические недостатки, которые в значительной мере затрудняют расширение областей их применения, особенно для изготовления деталей, работающих при больших механических нагрузках. К таким отрицательным свойствам относятся: ползучесть, т. е. способность материала медленно деформироваться на холоду под действием постоянных механических нагрузок, сравнительно невысокая термо- и теплостойкость, пониженная прочность при переменных нагрузках и ускоренное сравнительно с другими материалами старение, т. е. снижение технических свойств при эксплуатации. Эти особенности следует учитывать при внедрении пластмасс, особенно же при замене в сильнонагруженных конструкциях металлических деталей пластмассовыми.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС

В настоящее время ассортимент пластических масс, выпускаемых мировой промышленностью, очень велик, однако до сих пор в терминологии пластиков наблюдается значительная неупорядоченность. Так, одинаковые по составу и свойствам материалы часто выпускаются в разных странах под различными названиями. Отсюда и возникла необходимость в единой общепринятой классификации.

Классификации пластмасс, предложенные рядом авторов, основаны на различных принципах, на аналогии свойств, состава, методов получения и т. д.

Наиболее распространена классификация по методу синтеза полимеров, разделяющая пластмассы на следующие классы:

1) на основе полимеров, получаемых цепной полимеризацией;

2) на основе полимеров, получаемых ступенчатой полимеризацией и поликонденсацией;

3) на основе химически модифицированных природных продуктов.

По степени пластичности и эластичности полимеры разделяются на *пластомеры* (пластики) и *эластомеры* (эластики). К эластомерам относятся каучукообразные материалы, для которых характерна эластичность при температурах применения и низкий модуль упругости.

Пластики обладают повышенным модулем упругости и разделяются, в свою очередь, на *термопластичные* (термопласты) и *терморезистивные* (реактопласты). Реактопласты при нагревании необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, теряя свою пластичность; термопласты же и после нагревания сохраняют плавкость и растворимость.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Глава I

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ

Низкомолекулярные индивидуальные соединения (фенол, уксусная кислота, бензол и др.) характеризуются постоянными и четко выраженными физическими свойствами. Они обладают определенной температурой плавления и кипения, при затвердевании, как правило, кристаллизуются; их молекулярный вес — величина строго определенная.

Высокомолекулярные соединения не являются индивидуальными веществами, а представляют собой смесь *полимергомологов*, т. е. полимеров, относящихся к одному гомологическому ряду, но с разным молекулярным весом; вследствие этого они плавятся и затвердевают в некотором интервале температур.

Как известно, повышение молекулярного веса сопровождается повышением температур плавления и кипения и уменьшением давления паров. Поэтому высокомолекулярные соединения нелетучи.

Высокомолекулярные органические соединения имеют много общих свойств с соответствующими низкомолекулярными веществами, например, высокомолекулярные спирты, эфиры и углеводороды способны к тем же химическим реакциям, что и низкомолекулярные спирты, эфиры и углеводороды. Точной границы между низко- и высокомолекулярными соединениями провести нельзя, но обычно вещества с молекулярным весом выше 5000—10 000 относят к высокомолекулярным.

Высокомолекулярные соединения называются также *полимерами*, а их молекулы — *макромолекулами*. Полимеры с невысоким молекулярным весом около 500—1000 называют *олигомерами*.

Свойства высокомолекулярных соединений зависят от величины молекулярного веса, формы цепи, степени ее гибкости, химического строения и надмолекулярной структуры.

Макромолекулы могут иметь различную форму: *линейную, разветвленную и пространственную* (сшитую).

Линейные макромолекулы (рис. 1) имеют форму цепей, в которых атомы соединены между собой за счет ковалентных связей. Отдельные цепи связаны межмолекулярными силами, и величина этих сил в значительной степени определяет технические свойства вещества. Отсутствие разветвлений и наличие полярных групп увеличивает эти силы, повышая плотность упаковки макромолекул и температуру размягчения. При этом соответственно повышаются механические свойства материала, но затрудняется его растворение и переработка. Наличие в цепях разветвлений (рис. 2) или нерегулярно расположенных больших боковых групп приводит к ослаблению межмолекулярных сил и тем самым к понижению температуры размягчения полимера.

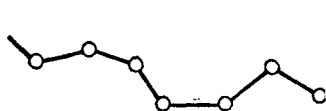


Рис. 1. Линейная макромолекула.

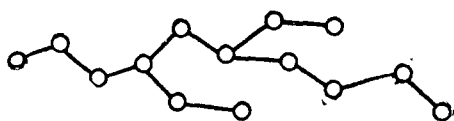
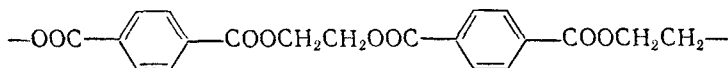
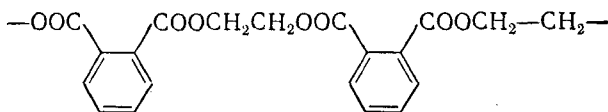


Рис. 2. Разветвленная макромолекула.

Плотная упаковка цепей требуется, в частности, для получения прочных волокон. Так, полиэтилентерефталат



дает прочные волокна, в то время как аналогичный по составу полиэтиленфталат



не пригоден для получения волокон, так как сближение цепей в этом случае затруднено и полимер имеет более рыхлое строение.

Однако, как показал Натта, плотная упаковка возможна и для цепей с боковыми ответвлениями. Применяя комплексные катализаторы, Натта в 1955 г. получил полистирол, полипропилен и полибутилен с повышенными теплостойкостью и механическими свойствами. Они характеризуются большой плотностью упаковки, которая достигается *стереорегулярным* расположением боковых групп вокруг основной цепи.

Стереорегулярное расположение атомов может быть *изотактическим* (рис. 3, а) или *синдиотактическим* (рис. 3, б). *Синдиотактическое* строение характеризуется расположением боковых групп по обе стороны от плоскости основной цепи, а *изотактическое* — по одну сторону от нее. Структура молекул с нерегулярным расположением боковых групп называется *атактической* (рис. 3, в).

В кристаллическом состоянии молекулы изотактических полимеров имеют спиралевидную структуру (рис. 4); одинаковое расположение повторяется в каждом третьем звене цепи. Наглядное представление о возможности плотной упаковки цепей с боковыми группами дает упрощенная схема, приведенная на рис. 5.

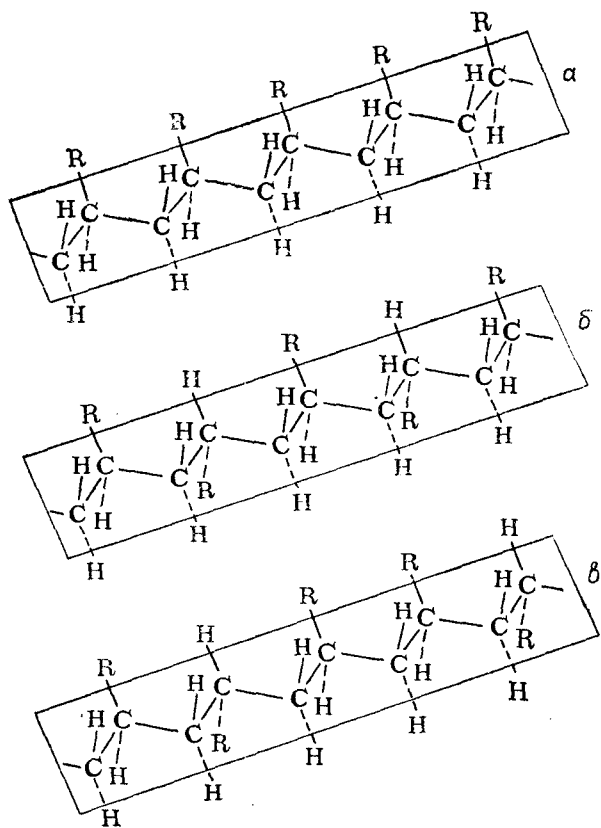


Рис. 3. Типы структур молекул полипропилена:
 I — изотактическая; II — синдиотактическая; III — атактическая.

В некоторых случаях, например для кристаллического полистирола, стереорегулярная структура при обычной тепловой переработке переходит в атактическую.

Разработка метода синтеза стереорегулярных полимеров позволила получать высококачественные материалы на основе доступного и дешевого сырья.

Линейные полимеры, как разветвленные, так и неразветвленные, растворяются в соответствующем растворителе, плавятся без изменения основных свойств и при охлаждении снова переходят в твердое состояние. Структура полимера, как правило, сохраняется в температурном интервале, лежащем не выше температуры его затвердевания. При более высоких температурах макромолекула

непрерывно изменяет свою конформацию вследствие взаимного перемещения звеньев.

Конформациями называются различные формы микромолекулы, возникающие в результате вращения групп атомов вокруг ординарных связей и имеющие вследствие этого различное пространственное расположение атомов и различную энергию.

Две из многих возможных конформаций одного соединения представлены на рис. 6.

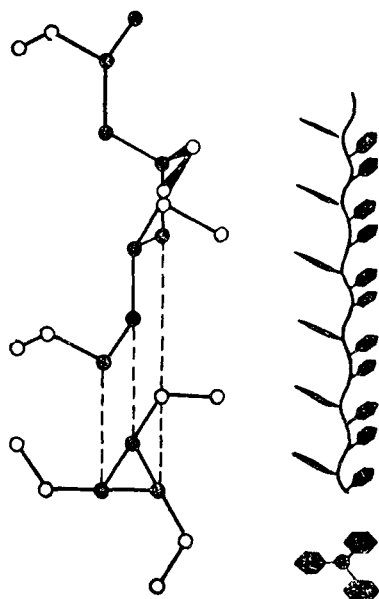


Рис. 4. Схема изотактической структуры макромолекулы, показывающая спиральное расположение боковых групп:

Вверху — вид сбоку, внизу — вид сверху, темные кружки — атомы основной цепи, светлые — атомы боковых цепей.

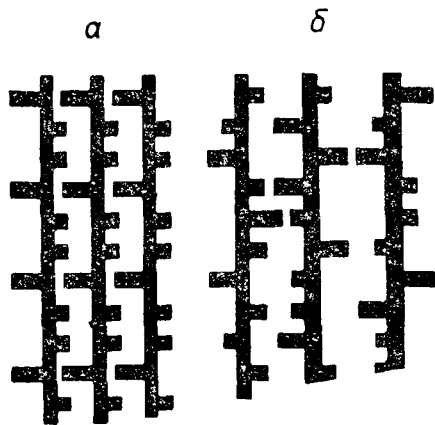


Рис. 5. Упрощенная схема плотной и рыхлой упаковки молекул:

a — плотная упаковка цепей с регулярным строением; *б* — рыхлая упаковка нерегулярных цепей.

Взаимодействие между цепями ограничивает в известной степени свободу перемещения звеньев, причем интенсивность вращения определяется характером заместителей, расстоянием между цепями, полярностью цепей и температурой.

Свободное вращение звеньев обуславливает разнообразие конформаций цепи и в несколько раз сокращает расстояние между ее концами. Линейная цепь может принимать форму запутанных зигзагов, а при высокой температуре, увеличивающей гибкость цепи, — даже клубков.

Характер вращения цепи определяется кинетической энергией звеньев макромолекулы, и для изменения как характера вращения, так и соответствующей ему конформации цепи требуется сообщить определенное количество энергии (например, тепловой), которое называется энергетическим барьером макромолекулы.

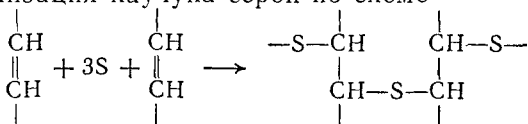
В зависимости от конформации макромолекулы меняется ее гибкость и степень эластичности полимера, что, в свою очередь,

определяет характер деформации материала при механическом воздействии.

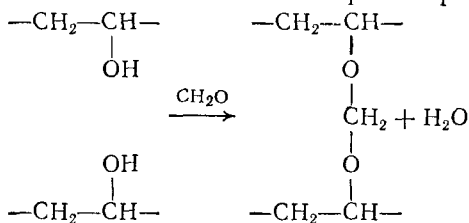
Пространственные структуры получаются в результате сшивки отдельных линейных цепей полимеров или в результате поликонденсации и полимеризации многофункциональных соединений (мономеров, содержащих более двух функциональных групп).

Сшивка линейных полимеров может происходить как вследствие непосредственно межмолекулярного взаимодействия функциональных групп, имеющихя в обеих цепях, так и при реакции этих групп с каким-либо «сшивающим» низкомолекулярным агентом. Первый метод применяется сравнительно редко, так как дает сравнительно малое количество поперечных связей и сопровождается рядом побочных процессов. Примером такой непосредственной сшивки является получение сетчатого полимера поливинилового спирта при нагревании его в присутствии водоотнимающего вещества. Непосредственная сшивка цепей наблюдается при облучении некоторых полимеров, например полиэтилена, в процессе их эксплуатации.

Большое промышленное значение имеет второй метод — с применением низкомолекулярных «мостикообразующих» агентов, например вулканизация каучука серой по схеме



или взаимодействие поливинилового спирта с формальдегидом:



Большое значение для свойств сшитого полимера имеет частота поперечных связей. Если эти связи располагаются сравнительно редко, то образующийся сетчатый полимер в некоторой степени изменяется при нагревании и воздействии растворителей, т. е., не переходя полностью в состояние раствора или расплава, набухает в растворителях и несколько размягчается при нагревании. При частом расположении поперечных связей полимер становится полностью неплавким и нерастворимым.

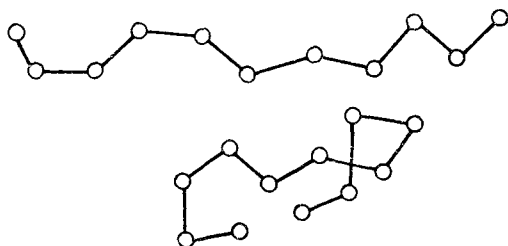


Рис. 6. Возможные конформации одной макромолекулы.

Представление о строении пространственного полимера с поперечными связями дает схема (рис. 7), на которой сшивающие агенты изображены короткими цепочками из черных звеньев.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Структура полимера может быть *аморфной* и *кристаллической*. По преобладанию той или иной структуры различают кристаллические и аморфные полимеры. В кристаллических полимерах практически всегда присутствует некоторое количество аморфной фазы.

Кристаллические полимеры.

Понятие кристалличности полимеров отличается от соответствующего понятия для низкомолекулярных соединений. Кристаллы низкомолекулярных соединений обязательно обладают правильной геометрической формой и четко выраженными гранями. Под кристалличностью же высокомолекулярных соединений обычно подразумевается упорядоченное расположение цепей и звеньев, хотя в специальных условиях могут получаться ограненные кристаллы полимера.

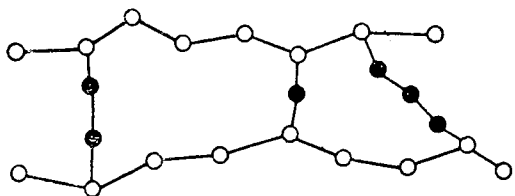


Рис. 7. Сшитый полимер.

В аморфных полимерах упорядоченное строение наблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами звеньев цепи (ближний порядок). Для кристаллических веществ характерен не только ближний, но и дальний порядок, т. е. соблюдающийся на расстояниях, во много раз превышающих размеры звеньев цепи полимера.

Наличие кристаллической фазы у полимера оказывает большое влияние на его физико-механические свойства. При переходе полимера из аморфного в кристаллическое состояние повышаются прочность на разрыв и теплостойкость. Наличие аморфной фазы уменьшает жесткость полимера. В некоторых технологических процессах преднамеренно увеличивают содержание аморфной фазы в кристаллических полимерах, благодаря чему готовые изделия становятся более эластичными. Это достигается тем, что расплавы полимеров быстро охлаждают и таким образом затрудняют кристаллизацию. Такой процесс называется «закалкой» полимера.

Степень кристалличности полимеров обычно не более 90%. Содержание кристаллической фазы может изменяться у одного и того же полимера при изменении температуры, растяжении и других воздействиях.

Кристаллизация расплава полимера происходит при его охлаждении несколько ниже температуры плавления. В результате выделения теплоты кристаллизации температура полимера повышается до температуры плавления, а затем остается постоянной. При кристаллизации резко изменяются удельный объем вещества, прочность и другие физико-механические свойства.

Сущность кристаллизации полимеров заключается в том, что тепловая энергия движения цепных молекул и их звеньев настолько уменьшается при охлаждении, что не может преодолеть сил межмолекулярного взаимодействия, и происходит закрепление молекул и их звеньев в некотором упорядоченном положении. Как и в случае низкомолекулярных жидкостей, кристаллизация полимеров протекает в два этапа: 1) образование центров кристаллизации и 2) рост кристаллов. Снижение температуры ускоряет первый этап и замедляет второй.

Способность полимера к кристаллизации определяется рядом факторов, из которых наибольшее значение имеют химическое строение, структура цепи и ее гибкость.

Регулярное строение цепи является необходимым условием для кристаллизации полимера, так как лишь при таком строении возможна плотная упаковка, характерная для кристаллической структуры.

Плотность упаковки цепей характеризуется *надмолекулярной структурой*, т. е. укладкой макромолекулярных цепей. Простейшими надмолекулярными структурами для кристаллических полимеров являются *пачки*, а для аморфных *глобулы*.

Пачки можно упрощенно представить как агрегаты параллельно расположенных цепей, причем концы отдельных цепей располагаются внутри пачки и длина последней превышает поэтому длину цепей, составляющих пачку. В дальнейшем могут образовываться более сложные структуры, вплоть до *сферолитов*.

Глобулы — это свернутые цепи, которые могут представлять собой отдельные клубкообразные макромолекулы или агрегаты таких макромолекул.

При переработке полимеров часто происходит изменение надмолекулярной структуры, которое сопровождается изменением физико-механических свойств полимера, поэтому процесс переработки полимеров в изделия заключается не только в формообразовании, но также в придании материалу определенных свойств.

Плотная упаковка цепей, при которой межмолекулярный объем сводится к минимуму, определяет наиболее устойчивую систему. Для такой упаковки нужно распрямление полимерных цепей. Плотность упаковки макромолекул при полимеризации обусловлена уменьшением объема полимера сравнительно с объемом исходного мономера, объясняющимся тем, что при полимеризации происходит сближение от исходного расстояния между молекулами мономера (3—4 Å), т. е. сжатие вещества.

Влияние полярных групп на плотность упаковки носит сложный характер. С одной стороны, наличие полярных групп в макромолекулах делает систему более устойчивой, вследствие чего требуются более высокие температуры для ее разрушения, и кристаллизация при более высокой температуре происходит легче. С другой стороны, повышенное межмолекулярное взаимодействие увеличивает вязкость системы, препятствует перегруппировке частиц,

замедляет кристаллизацию и благодаря этому может приводить к стеклованию.

С увеличением гибкости цепи повышается склонность полимера к кристаллизации, так как облегчается перегруппировка звеньев, необходимая для их упорядоченного расположения. Однако чрезмерно высокая гибкость цепи способствует нарушению достигнутой ориентации звеньев, препятствуя процессу кристаллизации. Поэтому для каждого полимера характерна некоторая оптимальная гибкость цепи и, соответственно, оптимальная температура кристаллизации.

Аморфные полимеры. Аморфное твердое состояние вещества называется *стеклообразным* (ввиду того что затвердевание жидкости без кристаллизации особенно характерно для обычного стекла), а переход в стеклообразное состояние — *стеклованием*.

Процесс стеклования можно представить следующим образом. При охлаждении полимерного расплава происходит повышение его вязкости и уменьшение энергии теплового движения макромолекул. Если передвижение молекул затруднено их большими размерами или по другим причинам, а построение в кристаллы — асимметрией, то при охлаждении полимера его частицы фиксируются до того, как они приняли регулярную, т. е. характерную для кристаллов, структуру. Фиксация структуры препятствует тепловое движение макромолекул, однако способствует внутри- и межмолекулярное взаимодействие, которое при понижении температуры полимера не изменяется или изменяется очень мало, энергия же теплового движения уменьшается значительно. Образуются местные межмолекулярные связи. Хотя эти связи значительно слабее химических и могут легко разрушаться при нагревании, их появление фиксирует молекулы в некотором случайном положении; система при этом становится жесткой и приобретает свойства твердого тела, но без регулярного строения дальнего порядка — образуется твердое аморфное вещество.

Переход жидкости в твердое аморфное вещество происходит постепенно, без резкого изменения физического состояния и выделения энергии. Переохлажденный полимер по сравнению со своей кристаллической модификацией имеет большой запас энергии. Это определяет возможность самопроизвольного перехода аморфного вещества в кристаллическое. Известно, например, что отлитые из кристаллических полимеров изделия могут при хранении и эксплуатации повышать свою кристалличность; так, в изделиях, полученных методом литья под давлением из полиэтилена, кристалличность за 1300 дней повышалась в среднем на 6%. Однако практически для большинства полимеров аморфное состояние является устойчивым.

За *температуру стеклования* принимают такую температуру, при которой вязкость полимера достигает 10^9 П и полимер приобретает свойства твердого тела. Практически стеклование протекает в некотором температурном интервале, составляющем для большинства полимеров $10-20^\circ\text{C}$. Температура стеклования представ-

ляет собой среднюю температуру этого интервала и зависит от химического состава полимера, молекулярного веса, структуры макромолекул и, как следствие, межмолекулярного взаимодействия.

Температура стеклования определяет такие важные свойства полимера, как морозостойкость и теплостойкость. Поэтому необходимо знать, какие факторы влияют на способность материала к стеклованию.

Как уже отмечалось, большое значение приобретает наличие и расположение полярных групп. Неполярные полимеры имеют низкие температуры стеклования, например, у полиэтилена и натурального каучука температура стеклования -70°C . Температуры стеклования сильнополярных полимеров, например целлюлозы и полиакрилонитрила, настолько высоки, что превышают их температуры разложения. Симметричное расположение полярных групп у политетрафторэтилена обуславливает его низкую температуру стеклования (-150°C). Экранирование полярных групп неполярными уменьшает межмолекулярное взаимодействие и снижает температуру стеклования; например, у силиконовых каучуков температура стеклования из-за экранирующего действия алкильных групп значительно снижена (до -120°C).

Наличие больших боковых заместителей затрудняет вращение звеньев, снижает гибкость цепи и соответственно повышает температуру стеклования, так как требуется сообщить больше тепловой энергии для придания звеньям подвижности, например, боковая фенильная группа у полистирола повышает температуру стеклования последнего до 100°C . Однако часто влияние размеров боковых заместителей на величину температуры стеклования имеет сложный характер. Увеличение размеров бокового заместителя еще больше затрудняет вращение звеньев, но в то же время дает большее экранирование полярных групп. Замена метильных групп полиметилметакрилата на этильные и бутильные снижает температуру стеклования со 100 (полиметилметакрилат) до 50 (полиэтилметакрилат) и 20°C (полибутилметакрилат). Однако при дальнейшем увеличении размеров боковых заместителей влияние стерических факторов (вращение звеньев при значительных размерах заместителей затруднено) превосходит экранирующий эффект этих групп и температура стеклования для больших заместителей повышается.

ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Давление паров полимеров незначительно, поэтому полимеры разлагаются при нагревании, не переходя в парообразное состояние. Следовательно, они практически могут находиться лишь в двух агрегатных состояниях: твердом (кристаллическом или аморфном) и жидком — *вязкотекучем*.

В твердом состоянии перемещение цепи в целом и колебание звеньев отсутствуют, а тепловое движение выражается лишь в колебании атомов.

При нагревании твердые аморфные полимеры не сразу переходят в жидкое состояние. Существует промежуточная зона — *высокоэластическое* состояние, при котором деформация полимера носит обратимый характер. В связи с тем что в кристаллических полимерах обычно присутствует и аморфная фаза, их переход в жидкое (вязкотекучее) состояние происходит тоже через высокоэластическое состояние. В высокоэластическое состояние полимеры переходят при нагревании выше температуры стеклования. Это состояние характеризуется подвижностью участков цепи при отсутствии перемещения цепи в целом. Участки цепи (звенья и группы звеньев) ведут себя подобно молекулам низкомолекулярных жидкостей. Такие участки цепей, обладающие сравнительной независимостью движения, получили название *сегментов* цепей.

Сущность перехода полимера в вязкотекучее состояние заключается в том, что с повышением температуры энергия теплового движения макромолекул превосходит силы межмолекулярного взаимодействия. При этом макромолекулы могут свободно перемещаться при сравнительно небольших усилиях и без разрушения химических связей.

Температура перехода в вязкотекучее состояние называется *температурой текучести*. Аналогично температуре стеклования она соответствует не определенной точке, а некоторому температурному интервалу.

Между стеклообразным и высокоэластическим состояниями имеется промежуточная область, в которой полимер эластичен при медленном приложении силы и хрупок при быстром нагружении. Та температура, охлаждаясь до которой вещество теряет эластичность и разрушается при быстром нагружении, называется *температурой хрупкости*. Понятно, что для практического применения материала в условиях быстро меняющихся нагрузок температура хрупкости является очень важным показателем.

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ПОЛИМЕРОВ

Полидисперсностью называется наличие в полимере молекул различного молекулярного веса. Полимеры с одинаковым средним молекулярным весом, но с различной степенью полидисперсности будут отличаться и физико-механическими и химическими свойствами.

Для определения степени полидисперсности пользуются методами фракционирования, т. е. разделением полимеров на отдельные фракции, полидисперсность которых значительно меньше, чем у исходного полимера. Основными методами фракционирования являются дробное растворение, дробное осаждение и разделение раствора полимера на ультрацентрифуге.

Два первых способа основаны на уменьшении растворимости полимера по мере увеличения его молекулярного веса. При дробном растворении постепенно изменяют условия растворения (на-

пример, повышают температуру процесса) и поочередно переводят в раствор отдельные фракции полимера с возрастающим молекулярным весом. При дробном осаждении к раствору полимера постепенно прибавляют нерастворитель (осадитель). В осадок выпадают вначале более высокомолекулярные, а затем низкомолекулярные фракции полимера. Каждую выпавшую фракцию полимера отделяют от раствора.

При разделении на ультрацентрифуге используется зависимость между массой вращающегося материала и его центробежной силой. Раствор полимера при вращении ротора ультрацентрифуги расслаивается, и оптическим методом определяется концентрация полимера в каждом слое, причем более высокомолекулярные фракции располагаются дальше от центра.

Молекулярный вес полимера определяется следующими способами: вискозиметрическим, криоскопическим, осмометрическим, седиментационным (на ультрацентрифуге) в сочетании с оптическим, по количеству концевых групп и по температуре текучести при термомеханических измерениях.

Широко применяемый вследствие своей простоты вискозиметрический метод основан на том, что вязкость раствора полимера возрастает пропорционально увеличению его молекулярного веса. Сущность метода заключается в том, что приготавливают раствор полимера известной концентрации в данном растворителе и определяют его вязкость η . Затем рассчитывают удельную $\eta_{уд}$ и приведенную $\eta_{пр}$ вязкость:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}; \quad \eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

где η_0 — вязкость растворителя, C — концентрация раствора.

Далее определяют характеристическую вязкость $[\eta]$, представляющую собой предельное значение приведенной вязкости при бесконечном разбавлении раствора:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right)_{C \rightarrow 0}$$

Зависимость между характеристической вязкостью раствора полимера и его молекулярным весом выражается уравнением:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

где K и α — постоянные, характерные для каждой пары полимер — растворитель.

Различают среднечисленный и средневесовой молекулярный вес. Если метод определения молекулярного веса основан на определении числа молекул в данной фракции (например, при определении количества концевых групп), то результат деления массы этой фракции на число содержащихся в ней макромолекул называется *среднечисленным* молекулярным весом. Если же пользуются методами, основанными на различии молекулярного веса цепей (например, седиментационным методом), то найденный молекулярный вес называется *средневесовым*.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Деструкцией называется разрушение полимера под действием различных факторов, которое приводит к изменению его физических и химических свойств.

Степень деструкции полимера при переработке или использовании зависит от интенсивности механического и теплового воздействия, влияния кислорода воздуха, влаги, ультрафиолетового и радиационного облучения и т. п. Происходящее вследствие деструкции укорочение цепи полимера приводит к снижению его механической прочности. Так, снижение со временем прочности хлопчатобумажных тканей является следствием деструкции целлюлозных макромолекул. Однако в некоторых случаях деструкция проводится преднамеренно для повышения реакционной способности, уменьшения полидисперсности и облегчения процесса переработки.

Основные виды деструкции, с которыми приходится сталкиваться в заводской практике, — механическая, термическая, химическая и фотохимическая.

Механическая деструкция происходит при истирании и разрыве полимерных материалов, например при длительном вальцевании на фрикционных вальцах, тонком помоле, скоростном механическом перемешивании, многократном истечении раствора полимера через капилляры, действию ультразвуковых колебаний и т. д.

Распад макромолекулы при механическом воздействии возможен из-за локализации механической энергии на отдельных участках цепи, что приводит к возникновению напряжений, превышающих прочность связи между звеньями. При механической деструкции могут протекать разнообразные процессы, обусловленные образованием при разрыве ковалентной связи свободных радикалов, например: 1) рекомбинация — образование соединений из обрывков цепей различных макромолекул; 2) взаимодействие макро-радикалов с другими компонентами реакции. Эти процессы в настоящее время применяются в технике для получения так называемых привитых и блоксополимеров.

Наиболее распространенным технологическим методом деструкции, например при получении блоксополимеров, является обработка полимера на вибрационной мельнице.

Термическая деструкция, наряду с химической — один из наиболее часто встречающихся видов деструкции.

Направление деструкции в значительной степени зависит от структуры полимеров. Например, полиметилметакрилат при нагревании выше 300 °С претерпевает распад на исходные мономеры. Этот вид деструкции, называемый *деполимеризацией*, применяется для использования обрезков и других отходов термопластов с целью регенерации мономеров. Воздействие повышенной температуры часто сочетается с действием воды, пара или химического агента.

Химическая деструкция чаще всего происходит под действием окислительных и омыляющих реагентов. Для многих вы-

сокомолекулярных соединений окислительная деструкция протекает под влиянием кислорода воздуха и усиливается при действии света. В зависимости от природы реагента химическая деструкция называется гидролизом — при действии воды и водных растворов кислот, щелочей и солей, ацидолизом — при воздействии карбоновых кислот, аминоллизом — при действии аминов и алкоголизом — при действии спиртов и т. д.

Химическая деструкция протекает и под действием света (фотохимическая деструкция).

Высокомолекулярные соединения с течением времени значительно изменяют свои свойства. Обычно теряется эластичность, повышаются жесткость и хрупкость материала, снижается его механическая прочность. Это изменение свойств материала, называемое *старением*, происходит в результате ряда сложных физико-химических процессов. Сюда относится, например, деструкция, происходящая под влиянием нагревания, воздействия кислорода воздуха, облучения (дневной свет, ультрафиолетовые лучи, γ -лучи) и других специфических условий работы материала. Повышение жесткости и хрупкости может происходить как вследствие удаления низкомолекулярных примесей (например, испарения или вымывания пластификатора), так и сшивки цепей.

При окислительной и термической деструкции макромолекул могут образоваться новые функциональные группы, определяющие возможность протекания разнообразных химических реакций между цепями, в результате которых происходит резкое снижение физико-механических свойств полимера.

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Если ослабить взаимодействие между соседними цепями полимера, то переход в стеклообразное состояние будет происходить при более низкой температуре и, следовательно, снизится температура стеклования. Это достигается пластификацией внутренней и внешней.

Внутренней пластификацией называется ослабление связи между цепочками полимера за счет изменения состава или строения самой цепочки в результате сополимеризации или других процессов. Например, сополимеризация стирола с дивинилом значительно снижает температуру стеклования: от 80 для чистого полимера до $-30 \div -65$ °C в зависимости от соотношения в сополимере звеньев стирола и дивинила.

Внешняя пластификация, или просто пластификация, заключается в воздействии на полимер жидких высококипящих или твердых веществ, называемых *пластификаторами*.

Механизм действия пластификаторов заключается в том, что они, проникая между цепями, ослабляют связь между ними вследствие раздвигания цепей или других сложных физико-химических процессов, уменьшающих межмолекулярные силы,

В качестве пластификаторов применяют сложные эфиры, кетоны, хлорированные углеводороды и другие вещества с высокой температурой кипения и малым давлением паров.

Основные требования к пластификаторам:

1) совместимость с полимером — для возможности проникновения пластификатора между цепями полимера; обычно для этого требуется близость полярности полимера и пластификатора, так как неполярные соединения хорошо сочетаются с неполярными, а полярные — с полярными;

2) стойкость в условиях эксплуатации полимера, нелетучесть, достаточно низкая температура застывания и т. д.;

3) нетоксичность;

4) отсутствие корродирующего действия на аппаратуру;

5) отсутствие химического воздействия на полимер и красители.

Особую группу пластификаторов составляют так называемые *мягчители*, которые распределяются в порах полимера без глубокого физико-химического взаимодействия с ним, т. е. полимер не набухает в мягчителях. Нередко взаимосвязь мягчителя и полимера сравнивают с заполнением водой пор резиновой губки.

Понятно, что при выборе пластификатора следует учитывать не только характер самого полимера, но и конкретные условия переработки и эксплуатации пластифицированного продукта.

Глава II

ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕЛ

Реологией называется раздел механики, в котором изучаются закономерности деформации материалов во времени. Применительно к получению и переработке пластмасс обычно рассматривается та часть реологии, в которой разбираются вопросы течения полимерных расплавов и растворов.

Полимерным расплавам присущи некоторые свойства как твердых, так и жидких тел.

Идеальное твердое тело. Идеальное твердое тело обладает *упругой деформацией* и подчиняется закону Гука:

$$\sigma = E\varepsilon = E \frac{\Delta L}{L_0}$$

где σ — растягивающее напряжение, кгс/см²;

E — коэффициент пропорциональности, называемый модулем упругости первого рода (модуль растяжения, модуль Юнга);

ε — относительное удлинение, т. е. отношение изменения длины ΔL к исходной длине L_0 ,

Модуль второго рода — модуль сдвига определяется по формуле:

$$\tau = \frac{F}{A} = G\gamma$$

где τ — напряжение сдвига, кгс/см²;

F — сдвигающая сила, кгс;

A — площадь приложения силы, см²;

γ — относительная деформация, равная $\frac{\Delta L}{L_0}$ (рис. 8);

G — модуль сдвига.

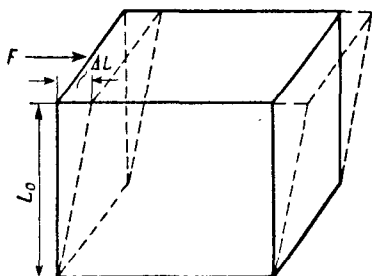


Рис. 8. Схема деформации сдвига твердого тела.

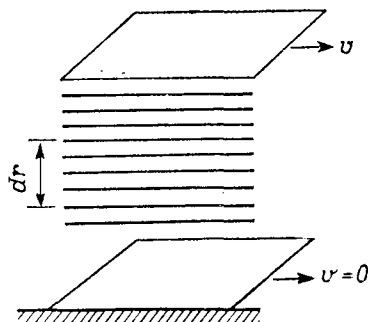


Рис. 9. Схема течения ньютоновской жидкости.

Основные закономерности деформации твердых тел:

деформация происходит мгновенно при изменении напряжения; при снятии напряжения тело мгновенно возвращается к исходному состоянию (хорошая «память»);

устанавливается равновесие действующей силы и напряжения; имеется предельная деформация, за которой следует разрушение тела.

Идеальная жидкость*. Для изучения закономерностей течения идеальной жидкости рассмотрим рис. 9. Пространство между пластинками заполнено жидкостью. Под влиянием силы верхняя пластинка перемещается, но не мгновенно, а с какой-то конечной скоростью, пока величина силы постоянна. По устранении силы пластинка останавливается, не возвращаясь в прежнее положение. Верхний слой жидкости можно считать прилипшим к верхней пластинке и движущимся с той же скоростью; нижний слой жидкости неподвижен, как и нижняя пластинка. Сдвигающая сила равномерно передается вниз, и поэтому каждый слой перемещается относительно следующего так, что отношение изменения скорости слоев к расстоянию между ними dv/dr постоянно. Эта величина называется скоростью сдвига или градиентом скорости. Соотношение

* Идеальная (вязкая, ньютоновская) жидкость не соответствует общепринятому понятию идеальной жидкости, не обладающей вязкостью.

напряжения и скорости сдвига определяется для ньютоновских жидкостей формулой:

$$\tau = \mu \frac{dv}{dr}$$

где μ — вязкость жидкости.

Для ньютоновской жидкости характерны следующие закономерности:

деформация происходит во времени, при снятии напряжения тело не возвращается к начальному состоянию (отсутствие «памяти»);

отсутствует равновесие между действующей силой и напряжением;

деформация не имеет предела;

вязкость изменяется только с изменением температуры.

Реальные полимерные жидкости. Большинство полимерных расплавов не подчиняется закономерности течения ньютоновских жидкостей, что можно объяснить следующими причинами.

1. Большая длина макромолекулы — при наличии градиента скорости приводит к ее частичному распрямлению и ориентации.

Полимерный расплав, протекающий по трубке (рис. 10), имеет неодинаковую скорость в различных слоях. Соответственно неравномерно движутся

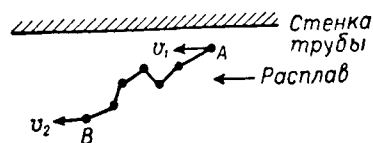


Рис. 10. Схема ориентации макромолекул при течении расплава.

расположенные в разных слоях концы макромолекулы A и B, т. е. $v_2 > v_1$ из-за трения о стенку трубы. Поэтому B отдаляется с течением времени от A, а это, при условии цельности макромолекулы, возможно лишь при частичном распрямлении макромолекулы и ее ориентации в направлении течения расплава, причем слои A и B сближаются, сопротивление движению макромолекулы, т. е. вязкость, изменяется. При очень низких скоростях сдвига эффект ориентации мал и подавляется броуновским движением, способствующим дезориентации макромолекул, поэтому поведение расплава близко к поведению ньютоновской жидкости. При очень высоких скоростях сдвига ориентация настолько велика, что дальнейшее изменение скорости сдвига уже не изменяет заметно характера потока и снова свойства расплава приближаются к свойствам ньютоновской жидкости.

2. Механо-химическая деструкция — наступает при достаточно больших скоростях сдвига, которые практически наблюдаются при обработке пластмасс методами экструзии, вальцевания и др. Уменьшение молекулярного веса при разрыве внутримолекулярных связей приводит к снижению вязкости.

3. Разрушение надмолекулярных структур — наступает при увеличении скорости сдвига. Если при меньших скоростях сдвига течение расплава происходит за счет перемещения надмолекулярных структур в целом, без их разрушения, то при

повышении скорости сдвига увеличивается трение между вторичными структурами, приводящее к их распаду на отдельные макромолекулы. Этот процесс происходит постепенно и сопровождается изменением вязкости.

Следовательно, основное различие ньютоновских и неньютоновских жидкостей заключается в том, что у последних вязкость изменяется при изменении не только температуры, но и скорости сдвига, тогда как вязкость ньютоновских жидкостей не зависит непосредственно от скорости сдвига.

Вязкость, изменяющаяся при изменении скорости сдвига, называется *эффективной*.

Соотношение между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига dv/dr определяется обычно степенным уравнением (уравнение Освальда — де Вилля):

$$\tau = K \left(\frac{dv}{dr} \right)^n$$

где K и n — экспериментально определяемые константы, причем K характеризует вязкость расплава, а показатель степени n — степень отклонения свойств расплава от свойств ньютоновских жидкостей. Действительно, при значении $n = 1$ формула приобретает вид

$$\tau = K \frac{dv}{dr}$$

т. е. соответствует ньютоновской жидкости.

Показатель степени n , называемый *индексом течения*, — весьма важная реологическая характеристика полимера, определяющая его поведение при переработке в некотором интервале скоростей сдвига.

Реологические характеристики полимера (скорость сдвига, напряжение сдвига, эффективная вязкость и индекс течения) определяются вискозиметрами специального типа.

По своему мгновенному состоянию (т. е. без временной зависимости) полимерные расплавы разделяются на *псевдопластические* и *дилатантные*. *Псевдопластическими* называются системы, у которых $n < 1$ и, следовательно, эффективная вязкость снижается с повышением скорости сдвига. При $n > 1$ вязкость увеличивается с повышением скорости сдвига — такие системы называются *дилатантными*. Большинство полимеров, например полиэтилен и полистирол, относятся к псевдопластическим, дилатантными свойствами обладают высоконаполненные полимеры.

С учетом временной зависимости материалы разделяются на *тиксотропные* (вязкость снижается со временем) и *реопектические* (вязкость повышается со временем). Реопектические материалы встречаются очень редко.

Типы деформации твердых полимеров. Практически твердые полимеры могут иметь три вида деформации: упругую, высокоэластическую и пластическую.

Многие реальные твердые тела, например резина, обладают повышенной эластичностью. Они характеризуются низким модулем

упругости и сильно деформируются даже при незначительных нагрузках. Такая деформация называется *высокоэластической*; подобно упругой, она обратима.

Для полимеров характерна также *пластическая деформация*, которая заключается в том, что под влиянием внешних усилий изменяется взаимное расположение частиц тела без нарушения их взаимной связи и без изменения энергии системы. Пластическая деформация необратима. Практически часто наблюдаются одновременно различные виды деформаций, например пластическая и высокоэластическая. Поскольку энергия системы в результате пластической деформации не изменяется, новое расположение частиц сохраняется после снятия напряжения.

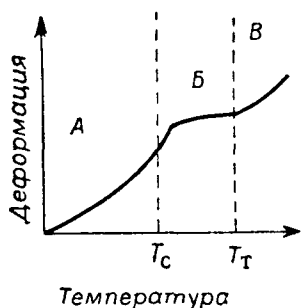


Рис. 11. Зависимость деформации от температуры при постоянной нагрузке для аморфного полимера:

А — стеклообразное; Б — высокоэластическое; В — пластическое состояние.

В отличие от упругих тел, у которых состояние равновесия при новом расположении частиц достигается быстро (со скоростью звука — у кристаллических и с некоторым опозданием — у высокоэластических), у пластичных тел состояние равновесия может наступать со значительным опозданием. Этот процесс запаздывающего перехода в новое состояние равновесия, соответствующее деформирующему усилию, называется *релаксацией*, а длительность этого процесса — *временем релаксации*.

Следовательно, для высокомолекулярных соединений зависимость между нагрузкой и деформацией должна включать также и фактор времени.

Величина релаксации зависит от свойств молекулы — ее энергетического барьера и скорости нагрузки, а для переменных нагрузок — также от частоты изменения нагрузки.

Различные виды деформации могут быть и у одного вещества, например, упругая деформация при соответствующем повышении температуры переходит в пластическую.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ

Термомеханическими кривыми называются кривые зависимости деформации от температуры (при постоянной нагрузке). Поскольку характер деформации определяется состоянием полимера (стеклообразное, высокоэластическое или вязкотекучее), термомеханические кривые показывают состояние полимера при разных температурах. На рис. 11 приведена типичная термомеханическая кривая аморфного полимера. В низшем температурном интервале полимер находится в стеклообразном состоянии, выше температуры стеклования возникает высокоэластическое и выше температуры текучести — вязкотекучее состояние,

Для различных типов полимеров термомеханические кривые имеют различный характер, в частности, для низкомолекулярных полимеров высокоэластическая стадия отсутствует, и полимер из стеклообразного состояния переходит непосредственно в вязкотекучее. Снятие термомеханических кривых, например на весах Каргина, позволяет определять температуру стеклования и текучести, а также степень структурирования сшитых полимеров.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Для понимания реологических свойств полимерных расплавов представляют их состоящими из отдельных механических элементов — моделей. Простейшими являются модель Ньютона (вязкий элемент), модель Гука (спиральная пружина) и тело Сен-Венана.

Вязкий элемент, характеризующий ньютоновские жидкости, представляет собой сосуд, заполненный вязкой жидкостью, в которой перемещается поршень (рис. 12, а).

Сила P вызывает в жидкости напряжение, которое заставляет жидкость деформироваться с постоянной скоростью сдвига. С увеличением силы P пропорционально повышаются скорость подъема поршня, напряжение и скорость сдвига. При снятии силы P поршень немедленно останавливается и не возвращается в начальное положение.

Спиральная пружина (рис. 12, б) моделирует твердое упругое тело (тело Гука). Приложение силы P вызывает мгновенное удлинение пружины, пропорциональное величине силы. При снятии напряжения пружина мгновенно возвращается к прежнему состоянию.

Тело Сен-Венана — элемент, лежащий на плоскости (рис. 12, в). Статический и кинематический коэффициенты трения тела о плоскость равны. Тело не начинает двигаться, пока напряжение не превысит некоторой предельной величины, после чего оно может двигаться с произвольной скоростью.

Все три модели — Ньютона, Гука и Сен-Венана — не обладают инерцией.

Сочетанием простейших моделей можно получить более сложные.

Тело Максвелла — элементы Гука и Ньютона соединены последовательно (рис. 12, г). Пружина мгновенно растягивается под действием приложенной силы P , а поршень движется с постоянной скоростью, пока P постоянна. Если к телу Максвелла приложена знакопеременная нагрузка, то при достаточно высокой частоте изменения напряжений поршень не перемещается и модель Максвелла ведет себя как твердое тело. При полном снятии напряжения пружина сокращается до начальной длины и поршень останавливается, поэтому общая конечная деформация равна перемещению поршня. Это приближает тело Максвелла по свойствам к жидкости.

Тело Келвина — Фойгта представляет собой параллельно расположенные элементы Ньютона и Гука (рис. 12, д). Под действием

приложенной постоянной силы тело деформируется. Вначале пружина мало растянута и ее сопротивление деформирующей силе меньше, чем у вязкого элемента. По мере растягивания пружины деформация вязкого элемента уменьшается и прекращается полностью, когда приложенная сила уравнивается напряжением

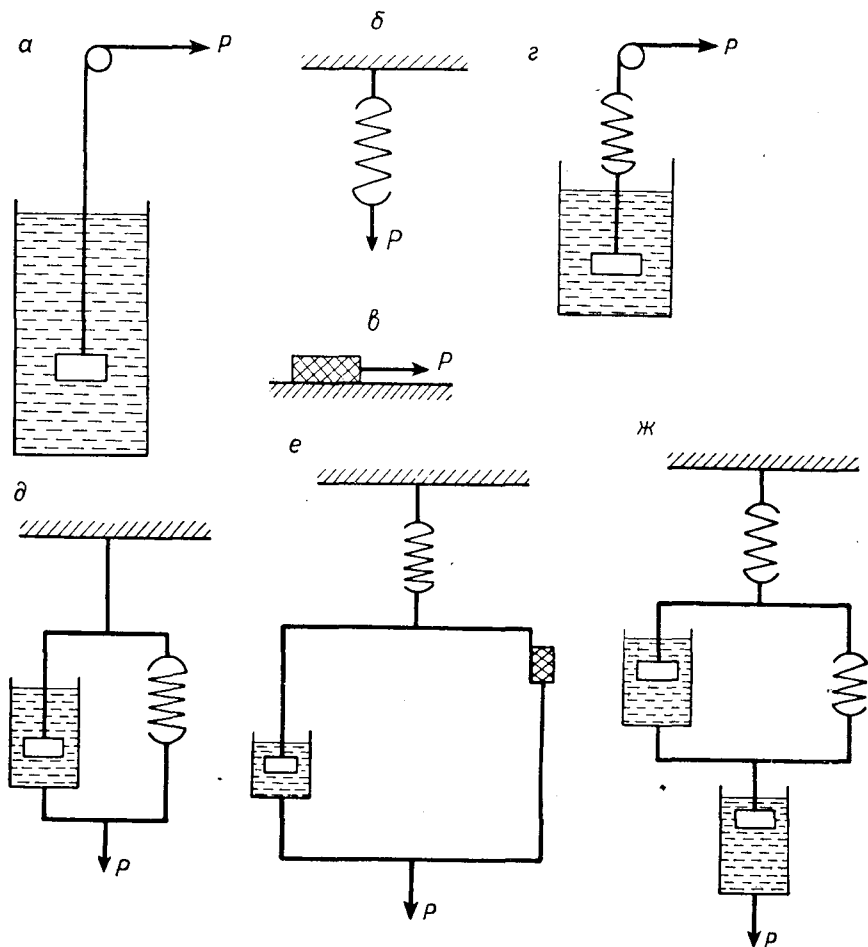


Рис. 12. Реологические модели:

a — вязкий элемент — тело Ньютона; *б* — тело Гука — спиральная пружина; *в* — тело Сен Венана; *г* — тело Максвелла; *д* — тело Келвина — Фойгта; *е* — тело Бингама (Шведова); *ж* — модель, характеризующая свойства термопласта.

пружины. Следовательно, тело Келвина — Фойгта имеет предельную деформацию, что приближает его по свойствам к твердому телу с той разницей, что полная деформация осуществляется во времени.

Модель Келвина — Фойгта соответствует высокоэластическим свойствам упругого геля с включением жидкой фазы.

Тело Бингама — Шведова (рис. 12, *e*) соответствует густым смазкам и косметическим кремам. Они не текут до некоторого пре-

дельного напряжения, при котором разрушаются связи в гелеподобной структуре.

Физико-механические свойства различных полимеров можно представить тем или иным сочетанием реологических элементов, например, свойства линейных термопластов можно представить моделью, изображенной на рис. 12, ж. Пружина является носителем упругих свойств полимера, вязкий элемент — пластических, а высокоэластические свойства представлены параллельным расположением элементов Гука и Ньютона. Предложены и другие, часто более сложные, реологические модели.

Глава III

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

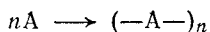
Высокомолекулярные соединения в значительных количествах встречаются в материалах животного и растительного происхождения, однако наибольшее значение для промышленности имеет получение полимеров синтетическими методами.

Синтез полимеров осуществляется путем реакций полимеризации, поликонденсации и полимераналогичных превращений.

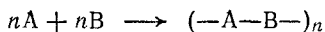
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризацией называется процесс образования полимеров посредством присоединения молекул в результате разрыва кратных связей или раскрытия циклов. Полимеризация проходит, как правило, без выделения побочных продуктов, и поэтому в полимере сохраняется элементный состав исходного низкомолекулярного вещества.

Если полимеризуются одинаковые молекулы, то процесс называется *гомополимеризацией* и протекает по схеме:



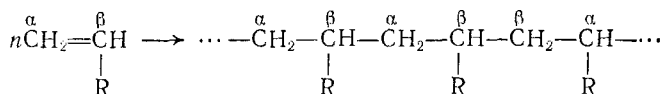
Здесь A — молекула исходного низкомолекулярного вещества, называемого *мономером*; $(-A-)_n$ — молекула полимера — макромолекула; n — *степень полимеризации*, т. е. число молекул мономера, образующих одну молекулу полимера. Если же полимеризуется смесь различных мономеров, то процесс называется *сополимеризацией* и протекает по схеме:



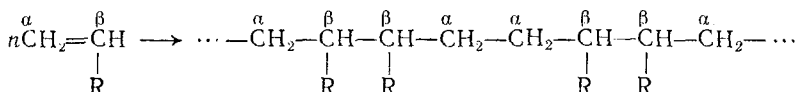
Приведенная схема не отражает количественного соотношения мономеров в полимере, поскольку обычно число молекул различных мономеров, вошедших в состав полимера, не одинаково.

Сополимеризация широко применяется в промышленности пластических масс, так как дает возможность варьировать свойства продукта в различных направлениях.

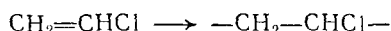
При полимеризации звенья полимерной цепи могут располагаться по типу α , β - («голова к хвосту»)



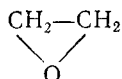
или α , α - («голова к голове») и β , β - («хвост к хвосту»):



Начальная стадия процесса полимеризации у ненасыщенных соединений сводится к раскрытию двойной или тройной связи по схеме:



Кроме ненасыщенных соединений способны полимеризоваться также альдегиды и некоторые кольчатые соединения, например окись этилена:



Способность к полимеризации определяется, однако, не только наличием ненасыщенных и альдегидных групп, но также строением молекулы и характером заместителей. Симметрично построенные молекулы полимеризуются гораздо труднее, чем несимметричные, например, этилен полимеризуется лишь при особых условиях — при высоких давлениях или в присутствии специальных катализаторов. Несимметричное замещение в этилене водорода хлором приводит к образованию винилхлорида $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ или винилиденхлорида $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$, которые полимеризуются весьма легко. Большое значение имеют также пространственное расположение замещающих групп и атомов в молекуле, устойчивость циклов или, наоборот, склонность мономера к циклизации и еще ряд факторов.

Процесс полимеризации может иметь цепной и ступенчатый характер.

Цепная полимеризация

Теория цепных реакций, разработанная акад. Н. Н. Семеновым, имеет огромное значение для процессов полимеризации.

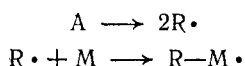
Процесс цепной полимеризации состоит из трех стадий: 1) возбуждения (инициирования), или активации молекул; 2) роста цепи и 3) обрыва цепи. Известны два вида цепной полимеризации: радикальная (инициированная) и ионная (каталитическая).

Радикальная полимеризация

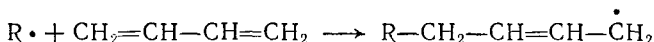
При радикальной полимеризации реакция проходит через стадию образования свободных радикалов, которые затем взаимодействуют с молекулами мономера.

Образование радикалов возможно под действием тепла (термическая полимеризация), света (фотополимеризация), облучения α -, β - и γ -лучами (радиационная полимеризация), ультразвука (ультразвуковая полимеризация) и при распаде некоторых соединений, называемых *инициаторами* (химически инициированная полимеризация).

Наиболее распространена полимеризация в присутствии инициаторов. В этом случае процесс активации мономера начинается с распада инициатора А и образования свободных радикалов R, которые взаимодействуют с мономером М по схеме:



Если в молекуле мономера имеются две двойные сопряженные связи, то инициирование, вероятно, протекает по схеме:



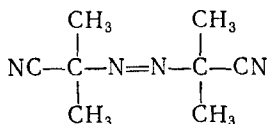
Однако не все радикалы, образующиеся при распаде инициатора, участвуют в образовании полимера. Часть свободных радикалов — продуктов распада инициатора — могут взаимодействовать между собой или с макрорадикалами с образованием неактивных соединений. Эффективность инициирования, т. е. доля тех радикалов, которые иницируют процесс полимеризации, зависит не только от природы инициатора, но также и от условий процесса: характера мономера, температуры, среды и концентрации инициатора. Например, для процесса инициирования полимеризации стирола динитрилом азодиизомасляной кислоты эффективность инициирования в среднем около 60%.

В качестве инициаторов обычно применяют перекисные, гидроперекисные и другие соединения, легко распадающиеся с образованием радикалов, например перекись бензоила, персульфаты калия и аммония, перекись водорода, динитрил азодиизомасляной кислоты (порофор N), гидроперекись изопропилбензола и др.

Перекись бензоила $(C_6H_5COO)_2$ — бесцветные кристаллы, плавящиеся при $108^\circ C$ с разложением. При перегреве взрывает. От трения и удара вспыхивает со взрывом. Нерастворима в воде. Растворяется в ацетоне, эфире, бензоле и некоторых других растворителях.

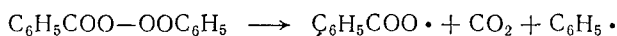
Перекись лаурила $(C_{11}H_{23}COO)_2$ более активна, чем перекись бензоила. Остатки ее, входящие в состав поливинилхлорида, стабилизируют его. Техническая перекись лаурила — гранулы или белый порошок, плавится при $48-50^\circ C$.

Динитрил азодиизомасляной кислоты



белый кристаллический порошок, плавящийся при $98^\circ C$, растворимый в спирте, эфире и ацетоне. Нерастворим в воде. Огне- и взрывоопасен. При температуре выше $112^\circ C$ разлагается с обильным газовыделением.

Перекись бензоила разлагается с образованием свободных радикалов по схеме:

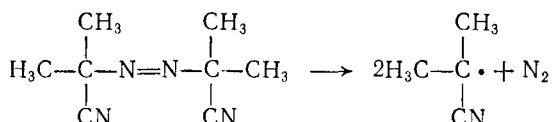


Иницирование винилхлорида в присутствии перекиси бензоила можно представить схемой:



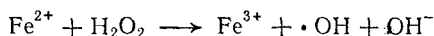
Осколки инициатора входят в состав полимера.

Динитрил азодиизомасляной кислоты распадается по уравнению:

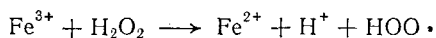


Процесс распада перекисных и гидроперекисных инициаторов значительно ускоряется в присутствии небольшого количества так называемых *промоторов*, или *активаторов* (солей металлов переменной валентности, третичных аминов, сульфитов и т. п.), которые образуют с инициатором окислительно-восстановительную систему.

Действие соли двухвалентного железа, применяемой в качестве промотора в присутствии инициатора перекиси водорода, заключается в окислении ионов двухвалентного железа, сопровождающемся распадом инициатора и образованием гидроксильных радикалов:



Ионы трехвалентного железа восстанавливаются затем в Fe^{2+} с образованием новых радикалов и т. д.

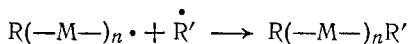


Иницирование с применением окислительно-восстановительной системы требует значительно меньшего расхода энергии, чем в случае термического распада инициатора, и позволяет проводить процесс полимеризаций при невысокой температуре.

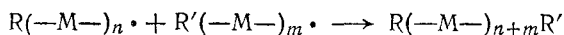
Вторая стадия процесса полимеризации — рост цепи — происходит очень быстро и со значительным выделением тепла, что вообще характерно для цепных реакций.

Обрыв цепи происходит по разным причинам:

1. Растущая цепь соединяется с молекулами мономера, остатками инициатора или другой растущей цепью, образуя неактивную молекулу

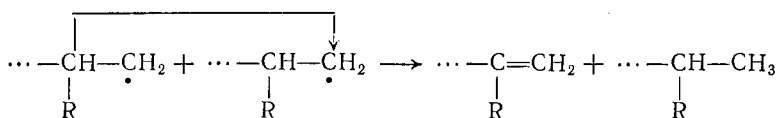


или



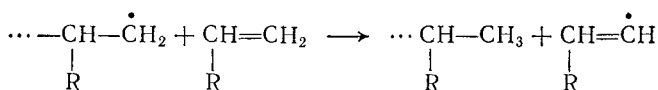
где R и R' — концевые группы, например продукты распада инициатора.

2. Атом водорода переходит от одной цепи к другой. В этом случае происходит дезактивация обеих цепей с образованием в одной из них двойной связи:



Этот процесс называют *диспропорционированием*.

3. Растущая цепь взаимодействует с неактивной молекулой (например, с неактивной молекулой мономера или растворителя), что может привести к передаче активности с растущей цепи на неактивную молекулу. Это явление, называемое *передачей* или *переносом* цепи, в случае передачи цепи на мономер может быть иллюстрировано схемой:



Передача цепи на растворитель чаще происходит, если растворитель содержит легкоподвижные атомы или группы атомов, например для хлор- и бромзамещенных углеводородов и алкилзамещенных ароматических соединений. Особенно легко происходит перенос водорода гидроксильных и аминогрупп.

При передаче цепи на макромолекулу активный центр часто возникает в середине цепи, что приводит к образованию разветвленных полимеров. Передача цепи на макромолекулу требует большей энергии активации, поэтому повышение температуры увеличивает разветвленность образующихся полимеров.

4. Обрыв цепи может происходить также при столкновении растущей цепи со стенками полимеризационного аппарата.

Процесс цепной полимеризации практически необратим при температурах ниже температуры деполимеризации данного полимера. Поэтому характер процесса определяется относительной скоростью отдельных стадий, степень же полимеризации, т. е. длина цепи макромолекулы, зависит от отношения скорости роста цепи к скорости ее обрыва и повышается с возрастанием этого отношения.

Разнообразие реакций, протекающих при полимеризации, а именно, передача цепи на мономер и растворитель, рекомбинация молекул и т. п., обуславливает полидисперсность продукта.

Ионная полимеризация

Ионная полимеризация, получившая широкое применение в последние годы, проводится в более мягких условиях, чем радикальная, и дает возможность получать полимеры с заранее заданными свойствами.

При радикальной полимеризации природа и количество инициатора влияют только на начальную стадию процесса. На рост же

макромолекулы не влияют ни природа инициатора, ни метод иницирования; в некоторой степени скорость роста цепи может регулироваться изменением температурных условий.

В процессе же ионной полимеризации как возникновение цепи, так и присоединение молекул мономера к растущей цепи происходит под влиянием каталитического комплекса, состав которого можно изменять, подбирая соответствующие катализаторы и растворители.

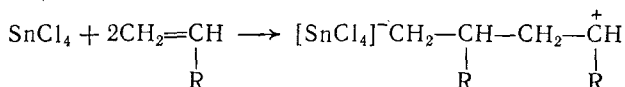
При взаимодействии катализатора и мономера образуется каталитический комплекс, диссоциирующий на ионы, которые содержат трехвалентный углерод, заряженный положительно или отрицательно. Возникающий ион как в момент образования, так и в процессе роста макромолекулы находится в поле иона, несущего противоположный заряд, — противоиона. Оба иона создают активную ионную пару. В зависимости от знака заряда атома углерода различают катионную (карбониевую) и анионную (карбанионную) полимеризацию.

Катионная (карбониевая) полимеризация протекает под воздействием электрооакцепторных* соединений, например сильных кислот, галогенидов металлов и т. п. Катион, возникающий при распаде каталитического комплекса, дает начало росту цепи, на конце которой находится положительно заряженный атом углерода, образуя с расположенным вблизи анионом ионную пару.

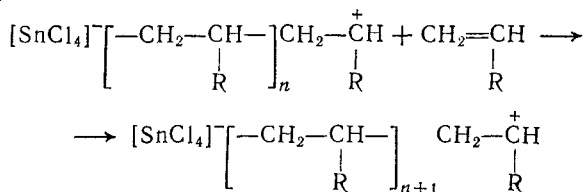
По катионному механизму полимеризуется изобутилен, некоторые простые виниловые эфиры и кольчатые соединения.

Катионная полимеризация в присутствии, например, хлористого олова, может быть представлена следующей схемой:

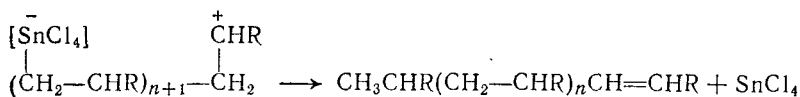
1. Активация



2. Рост цепи



3. Обрыв цепи

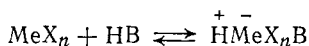


Катионный катализ ускоряется присутствием *сокатализаторов*, в качестве которых применяются протонсодержащие соединения.

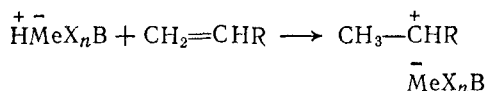
* Соединения, склонные отдавать электроны, называются *электронодонорными*, а воспринимать электроны — *электрооакцепторными*.

Механизм катионной полимеризации в присутствии катализатора — галогенида металла — и сокатализатора протекает по следующей схеме:

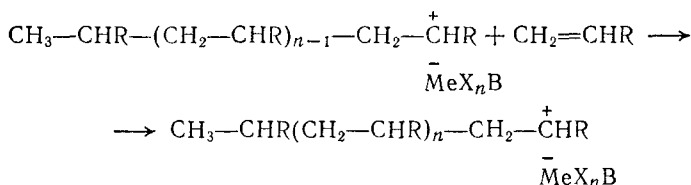
1. Активация. Вначале образуется комплексное соединение катализатора (MeX_n) и сокатализатора (НВ)



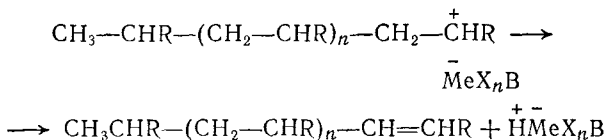
При взаимодействии с мономером протон сокатализатора переходит к молекуле мономера; при этом получается карбониевый ион, находящийся в поле противоиона, образующегося при разложении катализаторного комплекса:



2. Рост цепи. Молекула мономера присоединяется к растущему иону:



3. Обрыв цепи. Прекращение роста цепи происходит при добавке веществ, разрушающих ионную пару, или посредством передачи цепи на мономер, растворитель и другие протонсодержащие соединения. Обрыв цепи сопровождается регенерацией катализаторного комплекса:



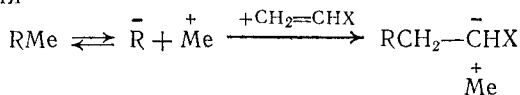
В отсутствие сокатализаторов катионная полимеризация протекает лишь при высоких температурах или в среде с высокой диэлектрической постоянной. Добавка сокатализатора уменьшает энергию активации процесса полимеризации, но в то же время снижает молекулярный вес полимера, что используется практически для регулирования молекулярного веса продукта.

Анионная (карбанионная) полимеризация. В качестве катализаторов анионной полимеризации применяются электронодонорные соединения, например щелочные металлоорганические соединения и т. п. Часто используют, например, продукты взаимодействия алколюлятов вторичных спиртов и натрийалкилов с галогенидами натрия (алфиновые катализаторы) и металлоорганические катализаторы, например металлалкилы в сочетании с галогенидами титана, ванадия и других металлов переменной валентности. Для анионно-координационной полимеризации олефинов

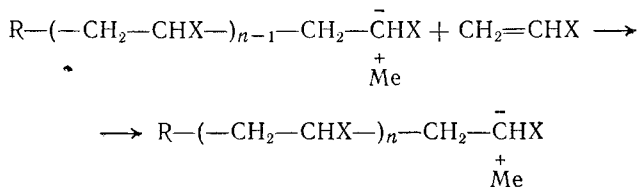
обычно применяется катализатор триэтилалюминий с сокатализатором — четыреххлористым титаном.

Механизм анионной полимеризации в присутствии металлорганических катализаторов можно представить схемой:

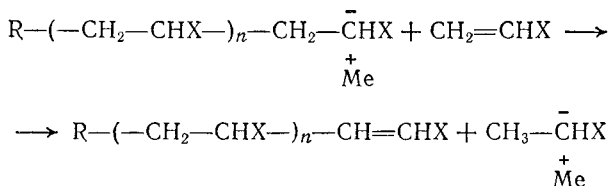
1. Активация



2. Рост цепи



3. Обрыв цепи



Вначале образуется активный комплекс катализатора с мономером. Рост цепи заключается в том, что мономер присоединяется к макромолекуле между растущей цепью и карбанионом. Обрыв цепи происходит вследствие передачи цепи на мономер или растворитель, причем регенерируется активный центр.

Металлорганические катализаторы в сочетании с титанхлоридами применяются как стереоспецифические катализаторы, дающие полимеры со *стереорегулярной структурой*, т. е. изотактические и синдиотактические полимеры.

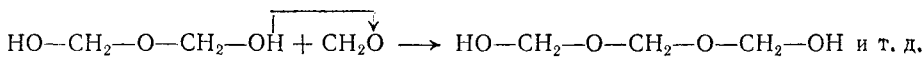
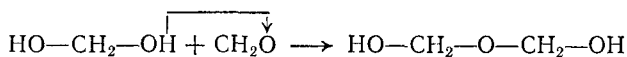
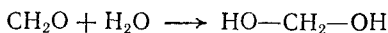
Ступенчатая полимеризация

Сущность ступенчатой полимеризации заключается в том, что вначале две молекулы мономера соединяются в димер, который, присоединяя еще одну молекулу, дает тример и т. д. Соединение молекул происходит за счет переноса атома водорода или группы атомов от одной молекулы к другой.

Обычно ступенчатая полимеризация протекает между полифункциональными соединениями, одно из которых содержит подвижный водородный атом, а другое легко присоединяет его. Каталитическое действие воды и водных растворов кислот и щелочей при ступенчатой полимеризации циклических соединений, например капролактама, объясняется именно наличием подвижного водородного атома.

Примером ступенчатой полимеризации является образование высокомолекулярного полиформальдегида из формальдегида в при-

сутствии воды. На первой стадии присоединяется вода, а затем происходит присоединение молекул формальдегида, связанное с переносом водорода:



Характерной чертой ступенчатой полимеризации является устойчивость промежуточных соединений, что дает возможность выделить промежуточные продукты полимеризации в свободном виде.

В реакции ступенчатой полимеризации могут принимать участие молекулы разных веществ, например, при взаимодействии диизоцианатов и диолов по механизму ступенчатой полимеризации получают важные промышленные продукты — полиуретаны (стр. 284).

Основы кинетики процесса полимеризации

Радикальная полимеризация

Если через v_a обозначить скорость активации, т. е. скорость образования активных центров, а через $v_{обр}$ — скорость обрыва, то для некоторого промежутка времени установится стационарная концентрация активных центров, т. е. скорость обрыва цепи станет равной скорости образования активных центров

$$v_a = v_{обр} \quad (1)$$

Наиболее вероятной причиной обрыва является столкновение двух растущих цепей, поэтому, обозначая через k_1 константу скорости обрыва цепи и через $[n]$ — концентрацию активных центров при стационарном состоянии процесса, получим:

$$v_a = v_{обр} = k_1 [n]^2 \quad (2)$$

Обозначив же концентрацию мономера через $[m]$, константу скорости роста — k_2 , а скорость роста цепи — v_p , для реакции роста цепи, осуществляемой путем взаимодействия радикала с молекулой мономера, получим:

$$v_p = k_2 [n] [m] \quad (3)$$

При стационарном процессе суммарная скорость полимеризации равна скорости роста цепи:

$$v = v_p = k_2 [n] [m] \quad (4)$$

Подставляя в это уравнение значение $[n]$ из уравнения (2), имеем:

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} [m] \sqrt{v_a} \quad (5)$$

Средняя степень радикальной полимеризации определяется отношением скоростей реакций роста и обрыва цепи:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_{обр}} = \frac{k_2 [n] [m]}{k_1 [n]^2} \quad (6)$$

Принимая, что скорость реакции активации пропорциональна концентрации инициатора $[i]$, а константа скорости активации равна k_3 , получаем:

$$v_a = k_3 [i] \quad (7)$$

$$v = \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{\sqrt{k_1}} [m] \sqrt{[i]} \quad (8)$$

Принимая $[m]$ постоянной и заменяя $\frac{k_2 \sqrt{k_3}}{k_1} [m]$ на k , получаем окончательно:

$$v = k \sqrt{[i]} \quad (9)$$

Следовательно, суммарная скорость полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

Подставляя значение v_a из уравнения (7) в уравнение (6) и принимая $[m]$ постоянной, получим:

$$\bar{P} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[m]}{\sqrt{k_3} \cdot \sqrt{[i]}} = k' \frac{1}{\sqrt{[i]}} \quad (10)$$

где $k' = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[m]}{\sqrt{k_3}}$.

Отсюда следует, что средняя степень полимеризации \bar{P} обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Ионная полимеризация

Установлено, что обрыв цепи при ионной полимеризации является мономолекулярной реакцией, т. е.

$$v_{\text{обр}} = k_1 [n] \quad (11)$$

Обозначая концентрацию катализатора через $[b]$, можно вывести

$$v = k_2 [b] \quad (12)$$

т. е. суммарная скорость ионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Средняя степень ионной полимеризации \bar{P} определяется уравнением:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_{\text{обр}}} = \frac{k_2 [m] [n]}{k_1 [n]} = k' [m] \quad (13)$$

т. е. \bar{P} прямо пропорциональна концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора.

Таким образом, ионная полимеризация отличается от радикальной следующими особенностями (помимо различия в механизме процесса):

1) скорость ионной полимеризации пропорциональна концентрации катализатора, а скорость радикальной полимеризации — корню квадратному из концентрации инициатора;

2) повышение концентрации катализатора всегда увеличивает общую скорость процесса, тогда как повышение концентрации инициатора может замедлить и даже прекратить полимеризацию. Так, кислород в некоторых случаях в малых концентрациях ускоряет процесс полимеризации, в больших — обрывает его;

3) продукты распада инициатора входят в конечный состав полимера, а катализатор образует лишь промежуточные соединения с полимеризуемым веществом и в большинстве случаев не входит в состав полимера.

Константа передачи цепи

Способность различных растворителей к передаче цепи, характеризуемая константой передачи цепи k , может быть определена по формуле:

$$\frac{1}{p_1} = \frac{1}{p_2} + k \frac{[HZ]}{[M]}$$

где p_1 — степень полимеризации при наличии растворителя; p_2 — степень полимеризации без растворителя; $[HZ]$ — концентрация растворителя, $[M]$ — концентрация мономера,

Величина константы передачи цепи растворителем может быть найдена экспериментально посредством определения степени полимеризации при различных количествах данного растворителя.

Факторы полимеризации

Важнейшие факторы, определяющие течение процесса радикальной полимеризации: температура, давление, концентрация инициатора и мономера. Большое значение имеет также наличие растворителей, активаторов, ингибиторов, регуляторов и стабилизаторов.

Температура. Повышение температуры ускоряет все стадии процесса полимеризации. На стадии активации возникает больше активных центров, ускоряется рост цепи — эти процессы содействуют более быстрому протеканию полимеризации. Ускорение реакции обрыва цепи, наоборот, замедляет процесс и снижает молекулярный вес продукта. Суммарная скорость процесса при повышенной температуре возрастает в основном за счет ускорения первой стадии процесса, так как скорость этой стадии возрастает больше, чем скорости роста и обрыва цепи. Степень полимеризации при повышении температуры снижается, так как с увеличением числа активных центров n скорость обрыва возрастает больше, чем скорость роста цепи, и это снижает соотношение $\frac{v_p}{v_{обр}}$, определяющее степень полимеризации.

Давление. В большинстве случаев повышение давления, особенно при работе с газообразным мономером, способствуя сближению молекул, облегчает и ускоряет процесс, а также увеличивает степень полимеризации.

Концентрация инициатора. Повышение концентрации инициатора до известного предела ускоряет процесс полимеризации, так как увеличивается количество образующихся радикалов, но степень полимеризации и молекулярный вес полимера снижаются ввиду увеличения числа радикалов.

Концентрация мономера. При проведении полимеризации в присутствии растворителя вследствие снижения концентрации мономера, а также передачи цепи на растворитель (см. стр. 39) образуется полимер с меньшим молекулярным весом.

Регуляторы. Так называют вещества, которые добавляются к мономеру для регулирования скорости обрыва цепи, т. е. снижения до желаемой величины молекулярного веса полимера. Регулирование заключается в передаче цепи, поэтому в качестве регуляторов применяются такие соединения, как тиоспирты, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, толуол и др.

Общая скорость процесса полимеризации при действии регуляторов заметно не изменяется.

Ингибиторы и замедлители. Ингибиторами называются соединения, в присутствии которых инициирование практически прекращается. Механизм действия ингибиторов обычно заключается в передаче цепи с образованием малоактивных радикалов, а также с обрывом цепи. После израсходования ингибитора

иницирование возобновляется. В присутствии замедлителей процесс полимеризации замедляется и уменьшается молекулярный вес продукта. Механизмы действия ингибиторов и замедлителей аналогичны и различие между ними практически количественное.

В качестве ингибиторов применяются гидрохинон, реже сера, ароматические амины и некоторые нитросоединения. Замедлителями, кроме ряда органических соединений, могут быть металлы (медь, никель). Поэтому выбор материала для изготовления аппаратуры и тары при хранении или переработке мономера должен производиться с учетом его каталитического или ингибирующего действия на мономер. Ингибиторы намеренно добавляются в мономеры перед их транспортировкой и при длительном хранении — во избежание преждевременной полимеризации.

Методы полимеризации

В настоящее время в промышленности применяют в основном четыре метода полимеризации: 1) блочный, 2) в растворителях, 3) эмульсионный и 4) суспензионный.

Блочный метод. При периодическом способе смесь мономера с другими компонентами (инициаторы, катализаторы, пластификаторы и т. д.) загружается в форму и прогревается в ней при определенной температуре. Полимер получается в виде сплошного блока, чаще всего имеющего форму пластины, цилиндра и т. д. Формы охлаждают, но низкая теплопроводность полимеризуемого вещества не позволяет поддерживать точную и равномерную температуру процесса. Поэтому полимеризация протекает неравномерно: на участках местного перегрева возможна частичная деструкция цепи, что повышает полидисперсность продукта.

Непрерывная блочная полимеризация заключается в том, что жидкий или газообразный мономер непрерывно подают через полимеризатор (колонну, трубчатку и т. д.) и выводят из него в виде расплавленного полимера.

Полимеризация в растворителях. Существуют два варианта этого способа. По первому как мономер, так и полимер растворимы в данном растворителе, и в результате полимеризации образуется лак, т. е. раствор полимера в растворителе. В случае необходимости выделения полимера из раствора к последнему добавляется соответствующий нерастворитель. Этот метод, часто называемый лаковым, применяется в основном в том случае, когда лак идет непосредственно на дальнейшую переработку или в применение.

По второму варианту применяют растворитель мономера, который не растворяет полимер, и последний выпадает из раствора по мере полимеризации без добавки нерастворителя.

Эмульсионный (латексный) способ характеризуется полимеризацией мономера в виде водной эмульсии. Эмульсия готовится размешиванием мономера в воде в присутствии *эмульгатора*, который понижает поверхностное натяжение на границе мономер — вода и облегчает диспергирование мономера в водной

среде. Вокруг каждой взвешенной частицы мономера создается защитная оболочка эмульгатора, что делает эмульсию устойчивой. Эмульгатор не только стабилизирует эмульсию, но в заметной степени определяет также и механизм полимеризации.

Чем выше диспергирующая способность эмульгатора, тем больше дисперсных частиц мономера содержится в 1 см³ эмульсий. Если это количество взвешенных частиц обозначить через $[M]$, концентрацию мономера — через $[M]$, константу полимеризации — через k_p и скорость образования радикалов — через ρ , то степень полимеризации P и скорость полимеризации v можно определить по формулам:

$$P = \frac{k_p [N] [M]}{\rho}$$

$$v = k_p [M] [N/2]$$

Таким образом, скорость и степень полимеризации зависят от диспергирующих свойств эмульгатора.

Мономеры, нерастворимые в водном растворе инициатора, не полимеризуются без эмульгатора.

В качестве эмульгаторов часто применяют соединения, у которых одна конечная группа является гидрофильной, а вторая — гидрофобной, например мыла. Молекулы эмульгатора располагаются так, что их полярные гидрофильные группы входят в водную фазу, а гидрофобные углеводородные радикалы — в неполярный мономер. Эта группировка молекул эмульгатора, напоминающая частокон (рис. 13), предохраняет диспергированные капли мономера от слияния.

Кроме эмульгаторов при проведении эмульсионной полимеризации в реактор вводят добавки для регулирования концентрации водородных ионов, поверхностного натяжения и степени полимеризации.

В качестве регуляторов рН обычно применяются ацетаты и другие буферные соединения. Величина рН влияет в основном на протекание окислительно-восстановительных процессов и стабильность эмульсии. Регулирование поверхностного натяжения достигается введением алифатических спиртов, например амилового. Величина поверхностного натяжения влияет на размеры капель и стабильность эмульсии.

При латексной полимеризации применяется водорастворимый инициатор, и полимер получается в виде тонкодисперсного порошка. После полимеризации эмульгаторы разлагают сильными электролитами и продукты разложения отмывают водой. Полное

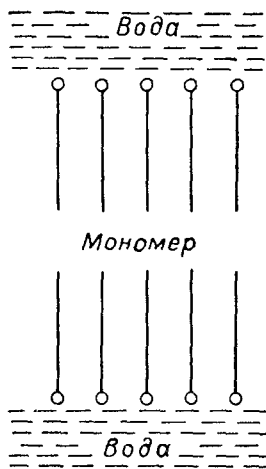


Рис. 13. Расположение молекул эмульгатора.

Кружки — полярные гидрофильные группы; палочки — углеводородные радикалы.

удаление эмульгатора весьма затруднительно, между тем остатки его (даже в незначительных количествах) могут заметно снизить диэлектрические свойства полимера.

Механизм латексной полимеризации весьма сложен и схематически может быть представлен следующим образом. Мономер проникает в углеводородную часть оболочки эмульгатора, а инициатор — в ее полярную часть. Полимеризация начинается в эмульгаторной оболочке и заканчивается вне ее — в водной фазе — за счет присоединения молекул мономера, диффундирующего к растущей цепи (рис. 14).

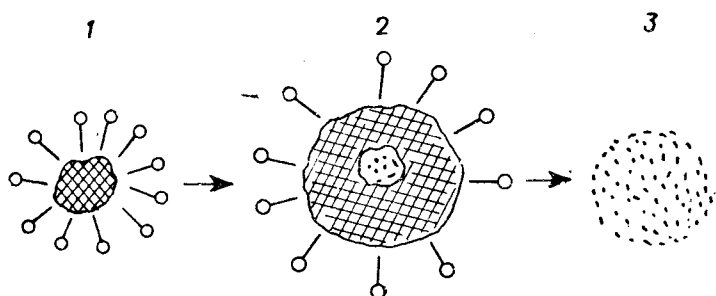


Рис. 14. Схема эмульсионной полимеризации:

1 — дисперсная частица мономера с защитной оболочкой из эмульгатора (палочка с кружками — эмульгатор; кружки — его полярные группы, обращенные к воде; заштрихованный участок — растворенные молекулы мономера); 2 — начало полимеризации (точки — малые частицы полимера); 3 — весь мономер превращен в полимер.

Преимущества эмульсионной полимеризации:

1) более равномерный температурный режим вследствие подвижности среды, сравнительно высокого для водной среды значения теплоотдачи и более эффективного перемешивания;

2) возможность регулирования степени полимеризации (что приводит к уменьшению полидисперсности продукта);

3) применение окислительно-восстановительных систем, позволяющих вести процесс при невысоких температурах.

К недостаткам эмульсионного метода полимеризации следует отнести трудности полного отделения эмульгатора, присутствие которого в полимере может снижать диэлектрические свойства последнего, значительный расход очищенной воды и большое количество загрязненных сточных вод.

Суспензионная (бисерная) полимеризация протекает также в водной эмульсии, но характеризуется большим размером частиц мономера и применением водонерастворимых инициаторов, например перекиси бензоила. В качестве стабилизаторов эмульсии применяют водорастворимые полимеры (поливиниловый спирт). Механизм бисерной полимеризации близок к механизму блочной полимеризации, так как крупные капли мономера представляют собой мельчайшие обособленные участки, в которых протекает блочная полимеризация. Полимер выделяется в виде гранул, раз-

мер которых определяется размером исходных капель, т. е. главным образом природой и количеством стабилизатора, а также интенсивностью перемешивания.

Сополимеризация

Сополимеризация, или совместная полимеризация разных мономеров, широко практикуется в настоящее время для получения полимера с таким комплексом свойств, которых не имеет полимер любого мономера, взятого в отдельности. Например, поливинилхлорид — полимер хлористого винила отличается весьма малой текучестью, что затрудняет его переработку в изделия. Полимер винилацетата, наоборот, отличается чрезмерной текучестью, препятствующей его практическому применению. Сополимер хлористого винила и винилацетата сочетает хорошую текучесть в процессе переработки с достаточной жесткостью полученных изделий. Весьма широкое применение получили сополимеры дивинила со стиролом и нитрилом акриловой кислоты, известные под названиями синтетических каучуков СКС и СКН, обладающие такими ценными техническими свойствами, которых нет у отдельно полученных полимеров дивинила, стирола и нитрила акриловой кислоты.

Процесс сополимеризации по ряду показателей аналогичен процессу полимеризации, но еще сложнее вследствие взаимного влияния мономеров и растущих цепей.

Установлены следующие закономерности процесса сополимеризации:

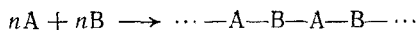
1. Сополимеризация легче протекает у молекул близких по строению.

2. Не все мономеры, способные к полимеризации в отдельности, могут сополимеризоваться. Например, при совместной полимеризации стирола с винилацетатом вначале полимеризуется один стирол с образованием полистирола, а затем только винилацетат; сополимера не образуется.

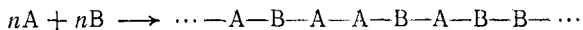
3. Некоторые вещества, не способные к полимеризации в отдельности (например, стильбен и малеиновый ангидрид), могут полимеризоваться в смеси одного с другим, давая сополимер.

4. Возможна также сополимеризация двух соединений, из которых одно способно, а второе практически не способно к отдельной полимеризации (например, стирол и малеиновый ангидрид).

Порядок чередования отдельных мономеров в цепи полимера и количественное соотношение этих мономеров зависят от ряда факторов, и прежде всего от скорости полимеризации отдельных мономеров. В некоторых случаях наблюдается правильное чередование по схеме



однако чаще чередование носит беспорядочный характер



и соотношение звеньев отдельных мономеров в сополимере не соответствует соотношению их в исходной смеси*. Более активный мономер входит в макромолекулу в большей степени, что изменяет состав реакционной смеси, а это приводит к новому соотношению звеньев в макромолекуле и, следовательно, к изменению состава сополимера. Величина P , характеризующая соотношение звеньев обоих мономеров M_1 и M_2 в сополимере, может быть определена по уравнению:

$$P = \frac{r_1 m + 1}{\frac{r_2}{m} + 1}$$

где r_1 и r_2 — константы сополимеризации, т. е. величины, выражающие относительную активность мономеров M_1 и M_2 , а m — мольное соотношение мономера в исходной смеси, т. е.

$$m = \frac{C_{M_1}}{C_{M_2}}$$

где C_{M_1} и C_{M_2} — концентрации мономеров.

Величины r_1 и r_2 определяются экспериментальным путем. Методы сополимеризации и оформление технологического процесса аналогичны применяемым в полимеризации одного мономера.

Привитые сополимеры и блоксополимеры

Обычно сополимеризация, хотя и приводит к получению ряда высококачественных сополимеров, не дает возможности регулировать свойства получаемого продукта.

Возможность четкого регулирования свойств продукта достигается специальными методами сополимеризации, приводящими к получению *привитых сополимеров* и *блоксополимеров*. Продукты такой сополимеризации сочетают в требуемом соотношении свойства отдельных полимеров. Например, для получения полимера, обладающего одновременно эмульгирующими и смачивающими свойствами, нужно наличие в нем водо- и маслорастворимых групп. Этого можно достичь прививкой к маслорастворимым полимерам водорастворимых боковых цепей и, наоборот, прививкой маслорастворимых цепей к водорастворимым полимерам.

Таким образом, решена важная в промышленном отношении задача окрашивания некоторых синтетических волокон, например полиэтиленрефталата.

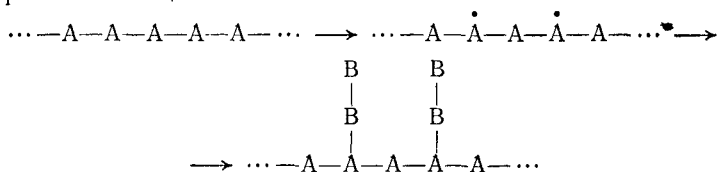
Прививка цепей поливинилацетата к макромолекуле политетрафторэтилена значительно повышает ее адгезию. Механические свойства и устойчивость к углеводородам натурального и синтетического каучуков значительно повышаются при прививке к ним метилового эфира метакриловой кислоты.

Привитые сополимеры стирола отличаются высокой прочностью к удару (ударопрочный полистирол).

* Смесь, имеющая одинаковый состав с получаемым сополимером, называется азеотропной.

Привитые сополимеры

Сущность получения привитых сополимеров заключается в том, что в полимерной цепи $(-A-)_n$ создаются активные центры, к которым «прививают» боковые цепи, построенные из звеньев другого мономера В по общей схеме:



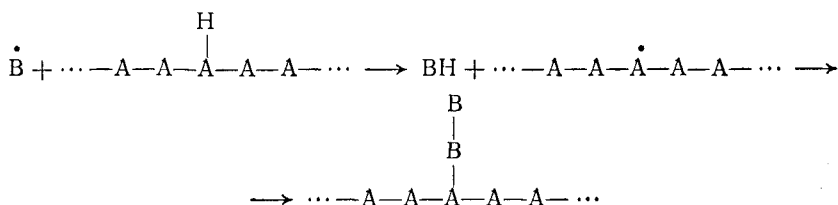
Для создания активных центров используются разные методы:

1) передача цепи через полимер;

2) инициирование полимеризации одного мономера макро-радикалами, построенными из звеньев другого мономера;

3) реакции функциональных групп, расположенных в звеньях основного полимера.

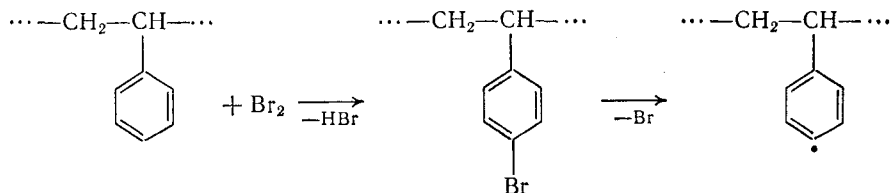
По первому методу проводят полимеризацию мономера В в присутствии полимера $(-A-)_n$ с образованием макро-радикалов $\dots - A - \overset{\cdot}{A} - A - \dots$, к которым присоединяются боковые цепи, составленные из звеньев мономера В по схеме:



Практически получается смесь привитого сополимера с исходным полимером $(-A-)_n$ и образовавшимся полимером $(-B-)_m$.

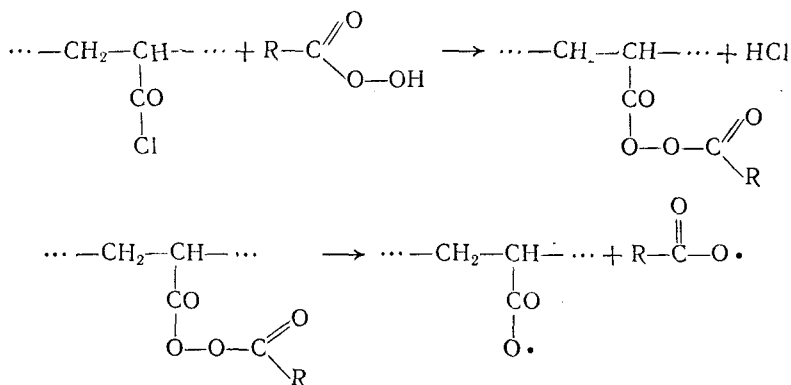
Методом передачи цепи получены сополимеры, в которых основная цепь построена из поливинилацетата, а боковые — из полиэтилена или полиакрилонитрила; полистирола с боковыми цепями поливинилхлорида и др.

Один из методов получения привитых сополимеров — введение в цепь исходного полимера легкоподвижных атомов, например брома, который легко отщепляется с образованием макро-радикала по схеме:



Скорость роста боковой цепи зависит от температуры, концентрации полимера и реакционной способности радикала прививаемого мономера.

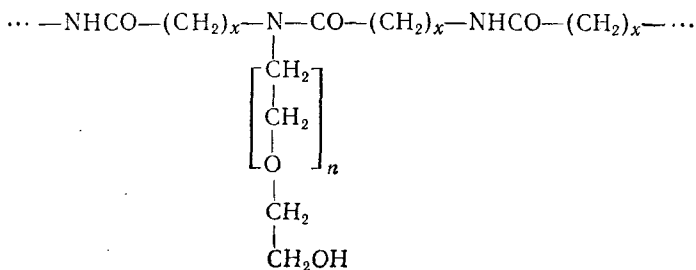
По второму методу в полимер вводят легкораспадающиеся группы, например перекисные. При распаде групп вследствие нагревания или облучения образуются макрорадикалы, инициирующие прививку мономера. Если основной цепью является полимерная кислота, то часть карбоксильных групп полимерной кислоты переходит в хлорангидридные, а затем — в перекисные и гидроперекисные. Если полученное соединение нагревать в присутствии мономера, то происходит распад перекисных групп с образованием низкомолекулярных и высокомолекулярных радикалов. Процесс идет по схеме:



Мономер прививается по месту распада перекисных групп. Таким методом получается, например, сополимер, состоящий из основной цепи полимера акриловой кислоты, к которой привит метилметакрилат.

Перекисные группы можно получить и другими способами, например продувая воздух через раствор полимера.

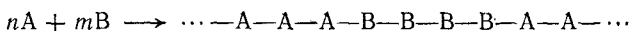
Метод использования функциональных групп основан на способности некоторых функциональных групп, содержащихся в полимерных цепях, служить инициаторами полимеризации соединений, присоединяющихся к данной функциональной группе. Например, иминогруппы полиамидов инициируют реакцию полимеризации окиси этилена. Нагревая смесь этих веществ при 80 °С, получают привитой сополимер, состоящий из основной полиамидной цепи, к которой привиты полиоксиэтиленовые группы:



В качестве функциональных групп, приводящих к образованию привитых сополимеров, могут использоваться двойные связи, например, к натуральному каучуку привиты боковые цепи полистирола, полиакрилонитрила, полиметилметакрилата и поливинилиденхлорида, причем некоторые привитые сополимеры обладают повышенной устойчивостью к старению.

Блоксополимеры

При блоксополимеризации звенья отдельных полимеров входят в общую макромолекулу в виде блоков по схеме:



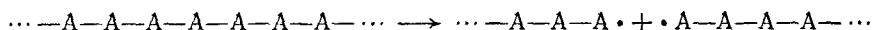
Основные способы получения блоксополимеров:

1) перевод разных полимеров в макрорадикалы и соединение последних между собой;

2) перевод полимера в макрорадикал, к которому присоединяют звенья другого мономера;

3) соединение между собой макромолекул различных полимеров посредством концевых функциональных групп.

Превращение полимера в макрорадикалы происходит под влиянием тепла, облучения, ультразвука, механических воздействий и т. д. по схеме:

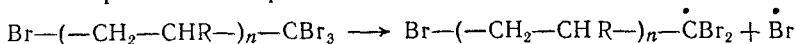


В ряде случаев процесс проводят в среде инертного газа, чтобы предотвратить взаимодействие макрорадикалов с кислородом воздуха, приводящее к получению неактивных соединений.

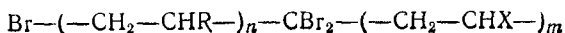
Если расщепление макромолекулы $(-A-)_n$ протекает в присутствии мономера В, то образующиеся макрорадикалы инициируют полимеризацию мономера с образованием блоксополимеров и привитых сополимеров, так как активные центры получают не только на концах, но и в середине цепи. Конечный продукт кроме сополимеров содержит гомополимер $(-B-)_m$ и исходный полимер $(-A-)_n$.

Совместное получение блоксополимеров и привитых сополимеров наблюдается также при совместной деструкции разных полимеров.

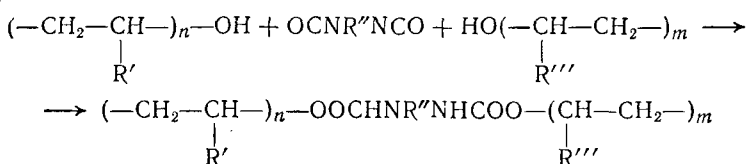
Макрорадикалы можно получать также введением в полимер концевых групп, легко образующих свободные радикалы: например, полимеризацию проводят в присутствии галогеналкилов. Полученные макромолекулы, содержащие галоген в концевых группах, подвергаются облучению, причем концевые группы распадаются с образованием радикалов по схеме:



Радикалы инициируют полимеризацию мономера $\text{CH}_2=\text{CHX}$ с образованием блоксополимера:



Полимеры с функциональными концевыми группами получают методами поликонденсации или ступенчатой сополимеризации при избытке одного из компонентов; например, проводят синтез полиэфиров при избытке кислоты или спирта или же синтезируют полиамиды при избытке амина или кислоты. В первом случае получают полимеры, содержащие на концах только карбоксильные или гидроксильные группы, а во втором — только амино- или карбоксильные группы. Для получения полимеров с функциональными концевыми группами применяют также метод цепной полимеризации (отдельно для каждого мономера), причем характер концевых групп определяется инициатором. Применяя для иницирования смесь перекиси водорода и соли двухвалентного железа, получают полимеры с концевыми гидроксильными группами. Эти полимеры можно сшить диизоцианатом с получением блоксополимера по схеме:



При этом сшиваются не только разнотипные, но и однотипные молекулы.

По данному методу получены блоксополимеры полиакрилатов с полистиролом, а также различных полиэфиров.

Для блоксополимеризации по методу взаимодействия концевых функциональных групп обычно применяют сравнительно низкомолекулярные полимеры со степенью полимеризации 10—50. Это способствует повышению концентрации концевых групп в реакционной смеси.

Большой интерес представляет метод получения блоксополимеров посредством так называемых «живущих» полимеров. Последние получают в условиях полимеризации, предотвращающих возможность обрыва цепи. Поэтому рост макромолекулы прекращается лишь при полном исчерпывании мономера, однако она сохраняет еще способность дальнейшего роста ввиду наличия на ее конце свободного активного радикала. При прибавлении другого мономера рост макромолекулы возобновляется, что в результате приводит к образованию блоксополимера, состав которого может таким путем регулироваться.

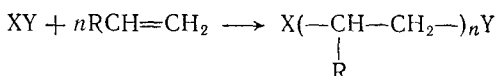
«Живущие» полимеры представляют также значительный интерес и для непосредственного использования. Они отличаются незначительной полидисперсностью, так как условия роста для всех молекул в основном одинаковы.

Для получения «живущих» полимеров полимеризацию проводят в растворителе, защищающем концевые группы от блокирования. Например, при анионной полимеризации растворитель должен предотвращать переход протонов к растущей макромолекуле. Для этой цели успешно используется тетрагидрофуран.

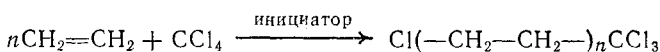
При блоксополимеризации получают сополимеры, которые нельзя получить путем обычной сополимеризации.

Теломеризация

Теломеризацией, или оборванной полимеризацией (от греч. «телос» — конец и «мерос» — часть), называется полимеризация непредельных соединений в присутствии веществ, блокирующих концевые группы молекулы полимера и таким образом обрывающих рост молекулы по схеме:



В качестве *телогена* — вещества, прекращающего рост цепи, — часто применяют CCl_4 , например:



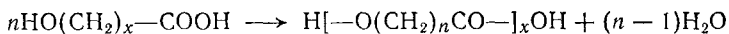
Посредством теломеризации получают тетрахлоралканы, а на их основе — высшие гликоли и двухосновные кислоты, диамины и другие соединения, применяемые для процессов органического синтеза. Обычные методы получения этих соединений гораздо сложнее: включают несколько стадий и характеризуются использованием более дефицитного растительного и животного сырья.

Посредством теломеризации получают различные воски, смазки, пластификаторы и другие соединения, используемые в качестве полупродуктов и готовых продуктов. Теломеризацией получают ненасыщенные полиэфиры — полиэфиракрилаты.

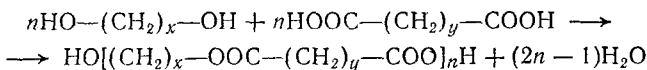
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсацией называется процесс образования полимеров при взаимодействии би- и многофункциональных соединений между собой, сопровождающийся, как правило, выделением низкомолекулярных веществ.

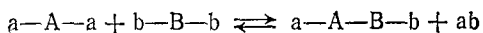
Если конденсируются одинаковые молекулы, то процесс называется *гомополиконденсацией*, примером является поликонденсация оксикислот:



Поликонденсация различных молекул называется *гетерополиконденсацией*, примером служит получение полиэфирной смолы при взаимодействии гликоля и двухосновной кислоты:



Образование начального продукта происходит при взаимодействии двух молекул по схеме:



Эта начальная реакция требует внесения энергии извне и обычно протекает в присутствии катализаторов. Способность веществ к поликонденсации определяется количеством в них функциональных групп.

Рост цепи заключается в том, что к образовавшемуся димеру присоединяется третья молекула и возникает тример и т. д. В то же время димеры, тримеры и другие полимеры по мере образования взаимодействуют как между собой, так и с исходными веществами, — это приводит к построению еще более длинных цепей.

В отличие от процесса полимеризации дальнейшее присоединение молекул, т. е. рост цепи, происходит так же и требует примерно такой же затраты энергии, что и образование начальных продуктов. Реакция протекает ступенчато. Промежуточные продукты обладают стабильностью и легко могут быть выделены.

Процесс поликонденсации обратим. Наряду с ростом цепи происходят процессы химической деструкции, уменьшающие размеры молекулы.

Значение деструктивных процессов заключается не только в уменьшении молекулярного веса продукта, но также и в выравнивании состава продукта — уменьшении полидисперсности, так как более длинные молекулы легче деструктируют, чем короткие. Поэтому поликонденсационные продукты линейного строения, например полиамиды и полиэфиры, отличаются небольшой полидисперсностью. У них отсутствуют фракции с резко увеличенным по сравнению со средним составом молекулярным весом и содержится лишь немного низкомолекулярных соединений.

Деструкция образовавшихся полимеров вызывается не только исходными веществами, но и промежуточными продуктами. При взаимодействии макромолекул могут происходить обменные реакции, например, переэтерификация при получении полиэфирных смол.

Кинетика поликонденсационных процессов определяется, в основном, скоростью прямых и обратных реакций. Скорость поликонденсации, так же как и скорость обычной низкомолекулярной конденсации, может быть вычислена на основании общих формул физической химии для бимолекулярных процессов. На основании тех же формул может быть вычислена и константа равновесия. Например, для полиэтерификации константу равновесия K определяют по формуле:

$$K = \frac{C_{\text{-OCO-C}_2\text{H}_5\text{O}}}{C_{\text{-COOH}}C_{\text{-OH}}}$$

Средняя степень поликонденсации определяется по уравнению:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n}}$$

где K — константа равновесия, а n — мольная доля простого вещества (например, воды), выделяющегося при реакции. Следова-

тельно, степень поликонденсации прямо пропорциональна корню квадратному из константы равновесия и обратно пропорциональна корню квадратному из мольной доли простого вещества, выделяющегося при реакции.

Поликонденсация может быть обратимой и практически необратимой, смотря по соотношению скоростей прямого и обратного процессов. В первом случае крупная молекула может получиться лишь при непрерывном удалении побочного продукта реакции, чаще всего — воды. Примером такого процесса является взаимодействие двух- и трехатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами; примером же процесса второго типа, т. е. обладающего незначительной скоростью обратной реакции, может служить получение фенолоформальдегидных смол.

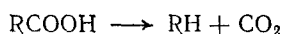
Важное значение для структуры продукта имеет количество углеродных атомов n в первичном продукте конденсации. Если $n = 5$, то в большинстве случаев происходит циклизация: при $n = 6$ и 7 циклизация еще возможна; при дальнейшем же увеличении n образуется линейный продукт.

Прекращение роста цепи может происходить по многим причинам, важнейшими из которых являются следующие:

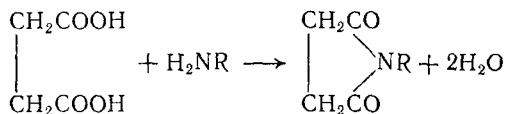
1) неэквивалентное содержание исходных мономеров, что приводит к исчерпыванию одного из них, и тогда на концах цепи образуются одинаковые функциональные группы;

2) наличие монофункциональных соединений, которые блокируют концевые группы; такие соединения иногда вводят для регулирования молекулярного веса продукта;

3) потеря активности концевых групп; например, при взаимодействии гексаметилендиамина и адипиновой кислоты активная карбоксильная группа может разрушаться с выделением двуокиси углерода по уравнению:



4) образование циклов из активных групп, например при взаимодействии фталевой или янтарной кислоты с аминами по схеме:



Кроме того, прекращению роста цепи способствуют нарастание вязкости реакционной среды, понижение концентрации реагирующих групп и накопление продуктов реакции.

На кинетику процесса и характер продукта сильно влияют также температура, катализаторы и соотношение компонентов. Так, новолачные смолы образуются при кислотном катализаторе и избытке фенола.

Повышение температуры не только ускоряет процесс, но в некоторых случаях изменяет течение реакции и характер продукта. Например, глицерин реагирует как бифункциональное соединение, т. е. только первичными спиртовыми группами при невысоких температурах с образованием линейных полимеров, а при температурах порядка 180 °С и выше активной становится также вторичная спиртовая группа и глицерин, как трехфункциональное соединение, образует пространственные полимеры.

Поликонденсацию проводят в растворе, расплаве и на границе раздела фаз*.

Большой интерес представляет поликонденсация на границе раздела фаз, применяемая при синтезе полиамидов, полимочевин и других полимеров. Сущность этого процесса в том, что на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (например, бензола и воды), в которых растворены соответственно гидрофобные и гидрофильные мономеры, реакция поликонденсации протекает мгновенно с образованием пленки полимеров. При удалении пленки поверхность раздела фаз освобождается, и реакция продолжается. Таким образом осуществляется процесс непрерывного получения полимера.

* Сравнительно мало изучены полимеризация и поликонденсация в твердой фазе. Эти процессы могут протекать со скоростью взрывных реакций и замедленно. Они имеют особое значение в тех случаях, когда при обычных условиях реакции идут вяло.

ПОЛИМЕРЫ И ПЛАСТМАССЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЦЕПНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Глава IV

ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ПОЛИЭТИЛЕН

В 1884 г. Г. Г. Густавсон впервые получил жидкие низкомолекулярные полимеры этилена при каталитическом воздействии бромистого алюминия. В дальнейшем многие ученые работали над полимеризацией этилена, но полученные ими продукты также имели низкий молекулярный вес (не выше 500) и представляли собой вязкие жидкости. В 1933—1936 гг. Фоссет и Джибсон получили высокомолекулярные полимеры этилена при температуре около 200 °С и давлении 1000 кгс/см². В это же время, независимо от английских исследователей, была проведена полимеризация этилена при высоком давлении советским ученым А. И. Динцесом с сотрудниками. В 1941 г. было организовано промышленное производство полиэтилена в Англии, в 1942 г. — в Германии и в 1943 г. — в США. Применение полиэтилена сыграло немалую роль в противовоздушной обороне во второй мировой войне, так как исключительно высокие диэлектрические свойства полиэтилена в области высоких частот обеспечили четкую работу первых радарных установок.

Симметричное строение молекулы этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и отсутствие в ней полярных групп определяют малую склонность этилена к полимеризации. Долгое время считали, что этилен может полимеризоваться только при очень высоких давлениях, однако в 1954—1955 гг. были разработаны процессы полимеризации этилена при низком и среднем давлении.

В настоящее время промышленное применение получили следующие методы полимеризации этилена:

1) при высоком давлении (1500—2500 кгс/см²) в присутствии кислорода или перекисей;

2) при низком давлении (1—6 кгс/см²) в присутствии металл-органических катализаторов;

3) при среднем давлении (35—70 кгс/см²) в присутствии окисных катализаторов.

Свойства этилена

Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — бесцветный газ с т. кип. $-103,8^\circ\text{C}$ и плотностью $1,26 \text{ кг/м}^3$ со слабым эфирным запахом; довольно хорошо растворим в воде, обладает наркотическим действием, с воздухом образует взрывчатые смеси (пределы воспламенения 3—34% этилена). В промышленности этилен выделяется из газов крекинга нефтепродуктов, а также из коксовых газов.

Этилен высокой чистоты содержит все же примеси, которые можно разделить на активные и инертные. Активные примеси могут приводить к сшивке цепей (ацетилен, дивинил), сополимеризоваться с этиленом (пропилен), инициировать полимеризацию (кислород, окислы азота) и обрывать растущую цепь полиэтилена (водород, сероводород). Инертные примеси (пропан и др.) лишь разбавляют этилен, и поэтому приходится применять повышенные давления. Рециркулирующий (возвратный) этилен может содержать также эфиры и альдегиды, которые снижают чистоту продукта и, окисляясь, могут вести себя как активные примеси.

Практически для получения полиэтилена высокого давления с инициатором кислородом применяется этилен следующего состава (объемн. %) *:

Этилен	99,6
Ацетилен	0,001—0,03
Двуокись углерода	0,05
Окись углерода	0,05
Кислород	0,001
Водород и предельные углеводороды	0,3—0,4
Пропилен	0,03
Сера, мг/м ³	1,0
Влагосодержание	Точка росы -60°C

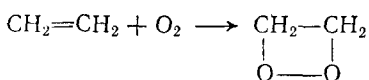
Полимеризация этилена при высоком давлении

Полиэтилен получается при полимеризации этилена под давлением $1500\text{—}2500 \text{ кгс/см}^2$. Роль высокого давления заключается в сближении реагирующих молекул.

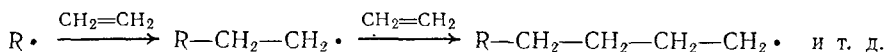
Полимеризация этилена при высоком давлении в присутствии кислорода протекает по радикальному механизму. Вначале кислород взаимодействует с этиленом, образуя неустойчивое перекисное

* Приведены максимально допустимые значения содержания примесей.

соединение. В простейшем случае образование перекиси можно представить следующей схемой:

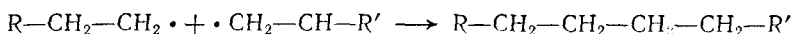


При нагревании выше 150 °С перекисные соединения распадаются с образованием радикалов R•, к которым присоединяются молекулы мономера — происходит рост цепи:

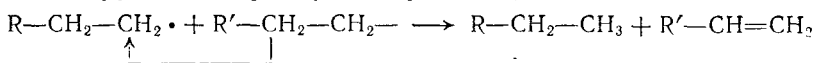


Обрыв цепи происходит по различным причинам:

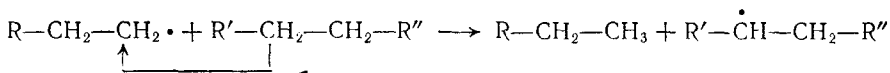
1) вследствие рекомбинации



2) в результате передачи цепи с образованием ненасыщенных концевых групп (диспропорционирование)



3) при передаче цепи с образованием новых радикалов



В последнем случае получают цепи с короткими или длинными боковыми ответвлениями. Длинные ответвления могут располагаться параллельно основной цепи и не мешать кристаллизации полимера, а короткие цепи, как правило, снижают кристалличность.

Наибольшее распространение для полимеризации этилена при высоком давлении получил метод двухкаскадного сжатия, одним из вариантов которого является следующий (рис. 15).

Свежий этилен с газофракционирующих установок и рецикловый этилен из газгольдера смешивают в трубопроводе и пропускают через фильтр 2 — перфорированный цилиндрический сосуд, обтянутый тканью и расположенный внутри цилиндрического корпуса. К профильтрованному этилену добавляют из баллона 3 (или компрессором) инициатор — тысячные доли процента кислорода к весу этилена. Практически применяют технический кислород или воздух. Этилен с инициатором сжимают в компрессоре первого каскада 4 до 300—350 кгс/см² и передают через смазкоотделитель 5 в компрессор второго каскада 6, где дополнительно сжимают до 1500—2500 кгс/см². Под этим давлением этилен поступает через смазкоотделитель 7 в трубчатый реактор 8, состоящий из последовательно соединенных теплообменников типа «труба в трубе».

В первой части реактора происходит подогрев перегретой водой с температурой 200 °С, во второй — полимеризация при охлаждении перегретой водой, температура которой поддерживается в пределах 100—125 °С.

Применяют реакторы как с постоянным диаметром трубок, так и с последовательным увеличением диаметра: 10 мм в первой части, 16 и 24 мм — во второй. Обычно применяют реакторы с постоянным диаметром трубок. Отдельные звенья трубочки соединяют массивными полыми плитами — ретурбентами или, что рациональнее, калачами. Из реактора жидкий полимер и непро-реагировавший этилен поступают через редукционный клапан, снижающий давление до 450 кгс/см², в отделитель — вертикальный сосуд с коническим дном, снабженный обогревающей рубашкой.

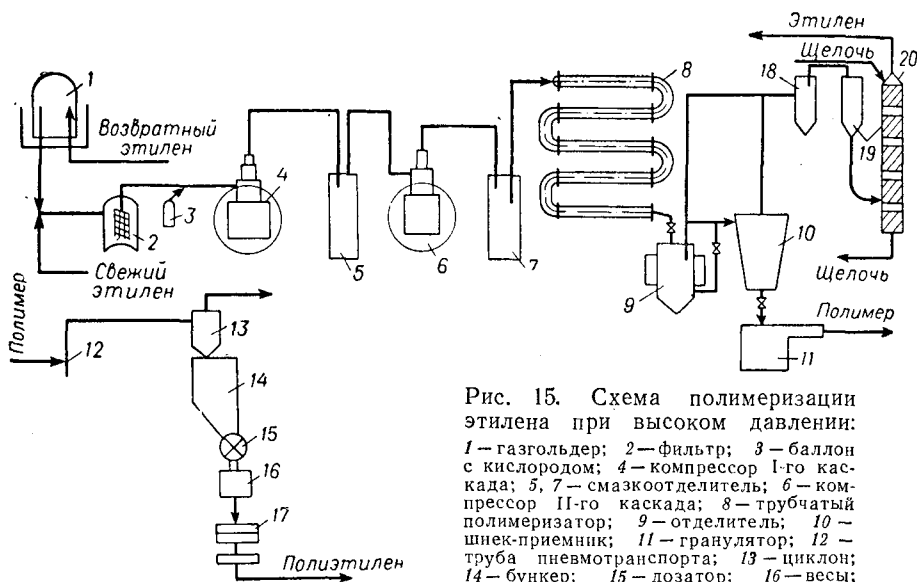


Рис. 15. Схема полимеризации этилена при высоком давлении: 1 — газгольдер; 2 — фильтр; 3 — баллон с кислородом; 4 — компрессор I-го каскада; 5, 7 — смазкоотделитель; 6 — компрессор II-го каскада; 8 — трубчатый полимеризатор; 9 — отделитель; 10 — шнек-приемник; 11 — гранулятор; 12 — труба пневмотранспорта; 13 — циклон; 14 — бункер; 15 — дозатор; 16 — весы; 17 — мешкозашивочная машина; 18 — циклон; 19 — фильтр; 20 — скруббер.

Расплавленный полимер, отделенный от газообразного этилена, поступает через редукционный клапан, снижающий давление до 1—3 кгс/см², в вертикальный шнековый приемник 10, в котором дополнительно отделяется газ. Расплавленный полиэтилен поступает затем в шнековый гранулятор 11, из которого гранулы полиэтилена пневмотранспортом подаются в циклон 13, затем в бункер 14 и посредством дозатора 15 на автоматические весы 16. Контроль продукта проводится по показателю текучести расплава.

Мешки с полиэтиленом автоматически шиваются на машине 17 и поступают на электрокарах или автопогрузчиках на склад готовой продукции. Гранулирование полиэтилена часто сопровождается его стабилизацией и окрашиванием, для чего в гранулятор вместе с полиэтиленом вводятся краситель и стабилизатор. На крупных производствах полиэтилена процессы гранулирования, окрашивания и стабилизации проводят в специальном отделении, куда подается пневмотранспортом гранулят полиэтилена из отделения стабилизации.

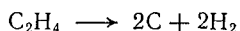
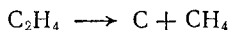
Непрореагировавший этилен, отделенный от расплава в отделителе и шнек-приемнике, поступает для отделения полиэтиленовой пыли в циклон 18 и фильтр 19, а затем в орошаемый водным раствором щелочи скруббер 20 для очистки этилена от побочных продуктов, в основном от альдегидов.

Более экономична рециркуляция этилена при промежуточном давлении. По этому методу этилен из приемника среднего давления после щелочной очистки и смешения со свежим этиленом, сжатым в первом каскаде, переходит на второй каскад сжатия и затем в полимеризатор. При этом экономится энергия на начальное сжатие этилена, но очистительная аппаратура должна быть рассчитана на повышенное давление.

Для получения окрашенных сортов порошкообразный краситель (минеральный или органический) перемешивают с полиэтиленом в смесителе при 130 °С, затем смесь гранулируют. Отдельные партии полиэтилена подвергают стандартизации посредством смешения в барабанных или конических смесителях.

При получении полиэтилена в трубчатке методом высокого давления за цикл полимеризуется до 22% этилена. Суммарная конверсия этилена 93—98%.

Средний молекулярный вес полимера и его эластичность повышаются при уменьшении содержания кислорода и увеличении давления. Повышенное содержание кислорода ускоряет процесс, однако при чрезмерном повышении концентрации инициатора происходит бурное ускорение реакции, которое приводит к перегреву и взрывному разложению этилена с образованием метана, водорода и мелкодисперсной сажи по реакциям:



Разложение этилена сопровождается быстрым возрастанием давления и температуры.

Основная трудность при повышении производительности полимеризаторов — отвод тепла полимеризации, составляющего около 1000 ккал на 1 кг полиэтилена*. Для агрегатов большой мощности наружный теплообмен с помощью охлаждающих рубашек недостаточно эффективен. Эффективность отвода тепла может быть повышена различными методами: перемешиванием, вводом внутрь реактора охлаждающего агента (например, жидкого этилена), применением металлических насадок и др.

В настоящее время кроме змеевиковых реакторов (трубчаток) применяют реакторы непрерывного действия, представляющие собой вертикальные автоклавы с винтовой мешалкой, проходящей по высоте всего аппарата, и с наружной охлаждающей рубашкой; в таких реакторах конверсия достигает 25%.

* Теплота полимеризации этилена, рассчитанная по энергии перехода двойных связей в ординарные, составляет 872 ккал/кг, но следует учесть также теплоту перехода в жидкое состояние,

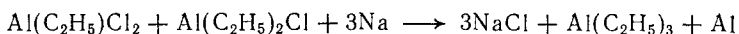
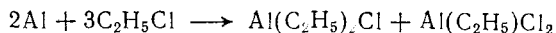
Полимеризация этилена при низком давлении

В 1954—1955 гг. была установлена возможность полимеризации этилена без применения высокого давления в присутствии металлоорганических и окисных катализаторов.

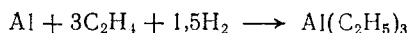
Большое промышленное значение имеет разработанный К. Циглером метод полимеризации этилена при атмосферном давлении в присутствии смешанного катализатора — триэтилалюминия и четыреххлористого титана.

Основной катализатор полимеризации этилена при низком давлении — триэтилалюминий представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, мгновенно воспламеняющуюся при соприкосновении с воздухом и взрывающуюся при воздействии соединений, содержащих гидроксильную группу (вода, спирты и т. д.). Триэтилалюминий хорошо растворим в бензине, бензоле, толуоле и некоторых других ароматических углеводородах; $t_{\text{кип.}} 194^{\circ}\text{C}$, плотность $0,874 \text{ г/см}^3$ (при 20°C); при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Хранить триэтилалюминий следует в герметически закрытой и сухой таре в атмосфере азота.

Триэтилалюминий получается при взаимодействии хлористого или бромистого этила с металлическим алюминием и последующей обработке продукта металлическим натрием (реакция симметризации):

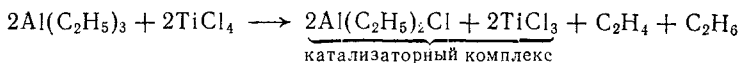


Установлено, что можно получить триэтилалюминий непосредственным взаимодействием этилена с металлическим алюминием в присутствии водорода (прямой синтез):

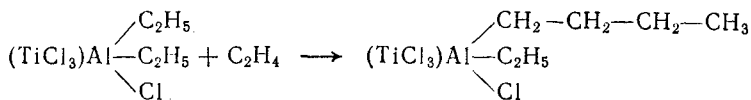


Четыреххлористый титан — бесцветная жидкость, кипящая при $136,5^{\circ}\text{C}$ и замерзающая при -23°C .

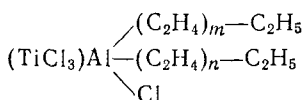
Полимеризация этилена при низком давлении проходит по анионно-координационному механизму. При взаимодействии триэтилалюминия с четыреххлористым титаном образуется катализаторный комплекс:



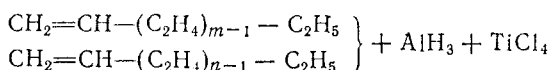
Выпавший из раствора порошок треххлористого титана адсорбирует на своей поверхности хлордиэтилалюминий, создавая очаги активации. Мономерные звенья присоединяются к катализаторному комплексу, образуя растущую цепь путем внедрения этилена между атомом алюминия и алкилом:



Реакция повторяется многократно и приводит к соединению типа



которое, распадаясь, дает смесь высших α -олефинов (полиэтилен), гидроида алюминия и хлоридов титана:



Гидрид алюминия с этиленом снова образует триэтилалюминий, и процесс может продолжаться до распада катализаторного комплекса, причем выделяется полиэтилен и регенерируются катализатор и сокатализатор.

Полимеризацию этилена проводят жидкофазным методом — пропуская этилен через 1%-ный раствор триэтилалюминия и четыреххлористого титана в жидких углеводородах (обычно в бензине).

Реактор для полимеризации представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, изготовленный из кислотоупорной стали и снабженный охлаждающей рубашкой и перемешивающим устройством. Перед процессом полимеризации вся система освобождается от кислорода продуванием азота. Температура, продолжительность и давление процесса полимеризации на заводах различны. Повышение давления несколько ускоряет процесс, но при этом увеличивается также и количество выделяющегося тепла. Поэтому величина давления ограничивается интенсивностью теплосъема.

Большое значение имеет соотношение триэтилалюминия и четыреххлористого титана. При увеличении его молекулярный вес полимера возрастает. Например, при мольном отношении триэтилалюминия к четыреххлористому титану 2:1 образуется полимер с мол. весом 1 000 000, а при отношении 1:2 — хрупкий полимер с мол. весом около 30 000. Обычно применяется мольное отношение триэтилалюминия к четыреххлористому титану в пределах от 1:1,2 до 1:1. При этом получают полимеры с мол. весом от 75 000 до 350 000, механически прочные и легко перерабатываемые в изделия.

При замене триэтилалюминия (частично или полностью) хлордиэтилалюминием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ получают полимеры с более низким молекулярным весом.

Необходимое условие нормального протекания процесса — отсутствие примесей, реагирующих с катализатором, главным образом воды и кислорода.

Основные операции в производстве полиэтилена при низком давлении: 1) приготовление катализаторного комплекса, 2) полимеризация этилена, 3) разложение и отмывка катализатора, 4) отжим и сушка полимера. Кроме того, производится регенерация растворителя этилена и промывного агента.

Процесс полимеризации может быть оформлен как циклический и как непрерывный. Основным аппаратом в обоих случаях является полимеризатор, представляющий собой вертикальный цилиндрический сосуд, выполненный из биметалла: углеродистая сталь — нержавеющая сталь марки IX18Н9Т. В нижней части реактора расположен эрлифт, в который по трубе поступает этилен.

Смешиваясь с растворителем — бензином, этилен образует облегченный слой жидкости внутри эрлифтной трубы, что обеспечи-

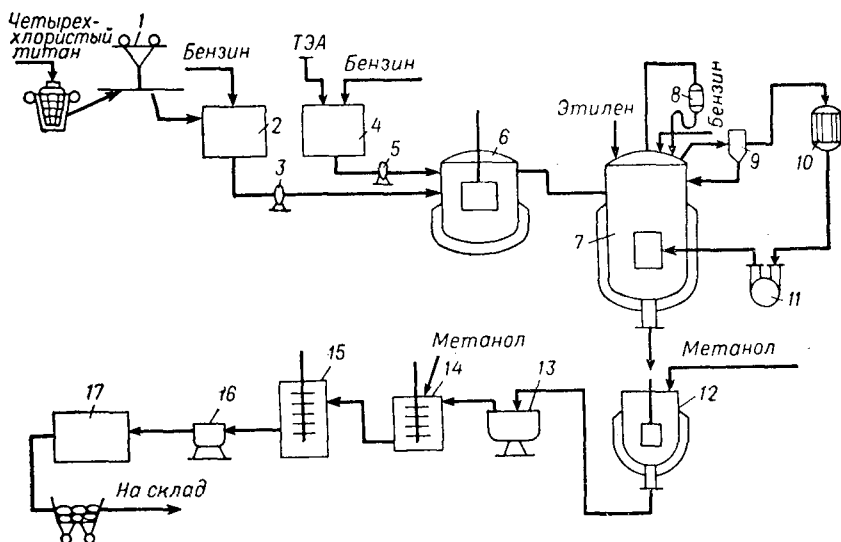


Рис. 16. Непрерывный способ полимеризации этилена при низком давлении:

1 — таль; 2, 4 — емкость; 3, 5 — насос; 6 — смеситель; 7 — полимеризатор; 8, 10 — холодильники; 9 — каплеотбойник; 11 — газодувка; 12 — разлагатель; 13, 16 — центрифуга; 14 — репульсатор; 15 — аппарат с мешалкой; 17 — сушилка.

вает циркуляцию жидкой смеси внутри аппарата. Могут применяться и другие перемешивающие устройства.

Непрерывный процесс производства полиэтилена при низком давлении заключается в следующем (рис. 16).

Четыреххлористый титан из бутылей перегружают посредством тали 1 в емкость 2 и разбавляют бензином для удобства хранения и дозировки. Для этой же цели триэтилалюминий разбавляют бензином в емкости 4. Бензиновые растворы обоих компонентов подают дозировочными насосами 3 и 5 в смеситель 6, в котором готовят катализаторный комплекс в виде суспензии в бензине. Смеситель обогревается водой, поддерживающей температуру суспензии 25—30 °С. Из смесителя катализаторный комплекс непрерывно стекает в полимеризатор 7, куда одновременно с ним подают этилен и бензин. Происходит непрерывная циркуляция этилена. Экзотермическое тепло полимеризации вызывает испарение парогазовой смеси бензина и этилена, которая поступает для конденсации в холодильник 10. Увлеченные парогазовой

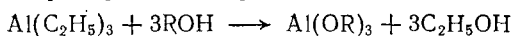
смесью капли отделяются в каплеотбойнике 9 и стекают обратно в полимеризатор. Холодильник 8 служит для сдувки части этилена во избежание накопления инертных примесей. Бензиновые пары, сконденсировавшись в этом холодильнике, стекают по гидрозатвору в полимеризатор.

Парагазовую смесь совместно с ожиженным бензином возвращают в полимеризатор. Температуру внутри полимеризатора регулируют количеством парагазовой смеси, подаваемой газодувкой 11, и количеством охлаждающей воды, подаваемой в холодильник 10.

Обычный режим полимеризации: температура около 80 °С, давление 2—5 кгс/см².

Продукт полимеризации — суспензия полиэтилена в бензине — непрерывно отводится из полимеризатора через редуционный вентиль в разлагатель катализатора 12. Концентрация суспензии регулируется количеством подаваемого в полимеризатор бензина. Она изменяется в пределах 90—135 кг/м³.

Разлагатель 12 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с пропеллерной мешалкой, диффузором и обогревающей рубашкой. Для разложения катализатора обычно применяют спирты: метиловый, изопропиловый, бутиловый и др. При разложении катализатора протекают реакции:



Образовавшиеся алкоголяты алюминия и титана растворимы в спиртах и углеводородах. Следует применять безводные спирты, так как вода разлагает катализаторный комплекс с образованием гидроокисей, нерастворимых в спиртах и углеводородах. Технически удобны спирты C₃—C₄, так как они имеют меньшую теплоту испарения, чем метиловый, образуют легкоудаляемые азеотропные смеси с бензином и легче регенерируются. В СССР обычно применяют изопропиловый спирт.

Разложение катализаторного комплекса проводят непрерывно при температуре около 50 °С и атмосферном давлении. Полимер отделяют от маточного раствора на центрифуге 13 и промывают метанолом или другими спиртами, а также смесью метанола и бензина. При промывке должны быть удалены продукты разложения катализаторного комплекса, которые повышают зольность полиэтилена и, соответственно, диэлектрические потери, а также снижают водостойкость и химическую стойкость полимера.

Отжатый на центрифуге полимер разбавляют промывной жидкостью в репульпаторе 14. Образовавшаяся суспензия полимера поступает в аппарат 15 с мешалкой, предотвращающей оседание полимера, а затем на центрифугу 16. Промывка двухступенчатая, причем на каждой ступени полимер проходит репульпатор, agitator, насосы и центрифугу.

После окончательного отжима на центрифуге влажный порошок полимера подают в токе азота в сушилку 17. Весьма

производительны сушилки с кипящим слоем, но они характеризуются значительным уносом полимера и неудобны для рециркуляционной сушки, так как полиэтиленовая пыль, содержащаяся в циркулирующем газе-теплоносителе, оседает и разрушает в калориферах.

В некоторых случаях после спиртовых промывок применяют водные. Это упрощает процесс сушки, так как для водного полимера применимы многие типы воздушных сушилок, непригодные для сушки спиртового полимера из-за взрыво- и пожароопасности воздушно-спиртовых паров. Однако применение водных промывок значительно усложняет регенерацию спирта.

Вся аппаратура производства полиэтилена методом низкого давления работает под азотом («азотное дыхание»).

Регенерация бензина и спирта производится на ректификационной установке.

Полученный таким методом полиэтилен представляет собой порошок белого цвета с насыпной плотностью от 100 до 250 г/л.

Полимеризация этилена при низком давлении значительно проще в аппаратурном оформлении и дает высокую конверсию, но имеет следующие недостатки:

- 1) необходимость применения растворителей и их регенерации;
- 2) применение легковзрывающегося катализатора, обеспечение герметичности тары для него и необходимость отмывки катализатора;
- 3) меньшая чистота полимера.

Практически широко используются оба способа полимеризации — при низком и при высоком давлении, так как они дают продукты разные по свойствам, а следовательно, и по назначению.

Полимеризация этилена при среднем давлении

Полимеризацию этилена при сравнительно невысоком давлении (35—70 кгс/см²) можно проводить на окисных катализаторах. Полиэтилен марлекс, первые образцы которого выпущены в 1954 г., получен с катализатором — окисью хрома на носителе, состоящем из SiO₂ и Al₂O₃. Процесс жидкофазный; при растворителях пентане и октане превращение этилена в полиэтилен достигает 100%. Полиэтилен марлекс представляет собой твердый полимер с линейной структурой.

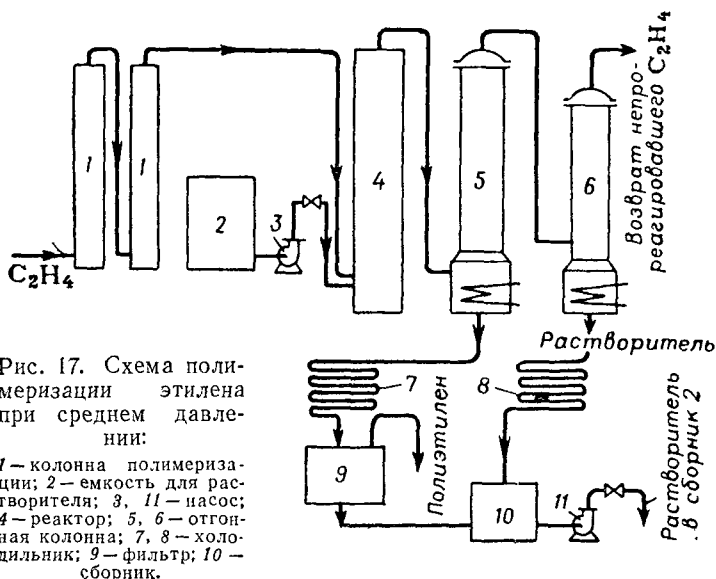
Этилен не должен содержать водяных паров, кислорода, окиси и двуокиси углерода, являющихся катализаторными ядами. Нежелательно также наличие других непредельных углеводородов, полимеры которых снижают качество полиэтилена. Давление обычно принимается около 35—40 кгс/см², а температура — от 130 до 170 °С, чтобы растворитель находился в жидкой фазе, а этилен — в растворе.

Повышение давления увеличивает, а повышение температуры снижает молекулярный вес полимера.

Большое влияние на процесс полимеризации и свойства полимера оказывают природа катализатора и его подготовка.

В качестве катализаторов применяют окислы металлов переменной валентности. Кроме наиболее распространенных окиснохромовых катализаторов могут применяться окислы молибдена и ванадия, которые также обладают способностью менять свою валентность.

Подготовка катализатора заключается в его продувке сухим воздухом при температуре около 480°C .



Полимеризация этилена на окиснохромовых катализаторах по разработанному в США методу протекает по схеме, приведенной на рис. 17.

Исходный этилен очищается в колоннах 1 от вредных примесей и поступает в реактор 4, в котором находится катализатор. В этот же реактор из емкости 2 насосом 3 подается растворитель, который смывает полимер с поверхности катализатора и таким образом сохраняет его активность. Продукт полимеризации, состоящий из жидкости и непрореагировавшего этилена, поступает в отгонную колонну 5, где отделяется газ и частично отгоняется растворитель, направляемый в отгонную колонну 6, а раствор полиэтилена поступает в холодильник 7, в котором из него выделяется полиэтилен, отделяемый затем на фильтре 9.

В колонне 6 газ отделяется от растворителя и возвращается в производство, а растворитель охлаждается в холодильнике 8, после чего смешивается в сборнике 10 с растворителем, отделенным на фильтре 9, и возвращается в производство.

Процесс отличается очень большим выходом полиэтилена и, следовательно, незначительным возвратом в производство

непрореагировавшего этилена. При молекулярном весе продукта 10 000—15 000 активность катализатора сохраняется более 50 ч, но при большем молекулярном весе активность катализатора падает гораздо быстрее, так как полимер с более высоким молекулярным весом труднее оmyвается. Активность катализатора восстанавливается при обработке его воздухом при температуре близкой к температуре активации.

Гранулирование полиэтилена

До переработки в изделия методами экструзии и инъекции полиэтилен подвергается предварительно гранулированию, т. е. превращается в гранулы — частицы размером около 3 мм. Гранулы обычно имеют призматическую, цилиндрическую или чечевицеобразную форму. Гранулирование обеспечивает хорошую сыпучесть материала, удобную для переработки объемную плотность (около 0,5 кг/л) и равномерный прогрев материала при инъекции и экструзии. Гранулирование полиэтилена и других термопластов производится на шнек-машинах. Применяются три способа гранулирования.

По первому способу размягченный полиэтилен продавливают шнеком через решетку и фильеру. Выходящие полиэтиленовые жгуты разрезаются вращающимся ножом на гранулы. Во избежание слипания гранулы охлаждают воздушным потоком, переносщим их в циклон, где гранулы осаждаются и откуда затем их выгружают.

Второй способ также заключается в экструзии полиэтиленовой массы через решетку, но жгуты выходят из головки неразрезанными. Во избежание слипания их пропускают между зубьями металлической гребенки, где они охлаждаются воздухом или водой. Охлажденные жгуты подаются валками к вращающимся барабанам, по образующим которых укреплены ножи, нарезающие жгуты на гранулы.

По третьему способу полиэтилен выходит из шнек-машины в виде ленты, которая охлаждается посредством орошения водой. Охлажденная лента вначале режется в продольном направлении на параллельные жгуты; разрезая затем эти жгуты в поперечном направлении, получают гранулы.

Свойства полиэтилена

Полиэтилен, получаемый при высоком давлении, представляет собой разветвленный полимер этилена с молекулярным весом около 30 000. Прямолинейная, в основном, структура цепей определяет значительную кристалличность полимера (50—75%). При повышении температуры кристалличность уменьшается, и около 115 °С полиэтилен становится аморфным (рис. 18). Количественное соотношение кристаллической и аморфной фаз зависит от скорости охлаждения. При быстром охлаждении увеличивается содержание аморфной части.

Строение полиэтилена аналогично строению низкомолекулярных парафинов. Звенья цепи расположены зигзагообразно и состоят из метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$), причем в среднем на 30 метиленовых групп, расположенных линейно, приходится одна боковая метильная группа. Имеются этильные, пропильные и бутильные боковые группы, а также кислородные атомы, поступающие из инициатора.

Структура полиэтилена низкого и среднего давления отличается незначительной разветвленностью, цепь прямее, и поэтому кристалличность его значительно выше, чем у полиэтилена высокого давления. В связи с этим полиэтилен низкого и среднего давления, называемый линейным полиэтиленом, имеет более высокую теплостойкость, большие плотность и прочность на разрыв. Кроме того, он более стоек к действию органических растворителей и кислот, а также менее газопроницаем. Усадка его составляет 1,2—2,5%, тогда как усадка полиэтилена высокого давления — около 5%.

Однако полиэтилен низкого и среднего давления труднее перерабатывается в изделия и менее эластичен. Температура его переработки примерно на 30°C выше, чем для полиэтилена высокого давления, и диэлектрические потери несколько выше, хотя прочие электрические свойства мало отличаются от свойств полиэтилена высокого давления.

Некоторое различие свойств разветвленного и линейного полиэтилена определяет параллельное развитие производства обоих видов полимера.

Полиэтилен — твердый материал, белый в толстом слое, бесцветный и прозрачный в тонком. Низкая температура стеклования аморфной фазы (около -80°C) обуславливает значительную морозостойкость полимера. Особенно важны хорошие диэлектрические свойства полиэтилена, позволяющие применять его в качестве высокочастотного диэлектрика.

Полиэтилен весьма стоек к воде и водяным парам. При обычной температуре не изменяется под действием концентрированных минеральных кислот (соляной, серной и фтористоводородной), растворов щелочей, а также многих растворителей, в которых, однако, он частично растворяется при нагревании до 70—80°C.

При длительном нагревании на воздухе полиэтилен медленно окисляется, что сопровождается нежелательным изменением его свойств. При этом наблюдается частичная деструкция полиэтилена, снижающая его механические и диэлектрические свойства, а также частичная сшивка молекул, которая повышает вязкость расплавленного полимера и затрудняет его переработку в изделия.

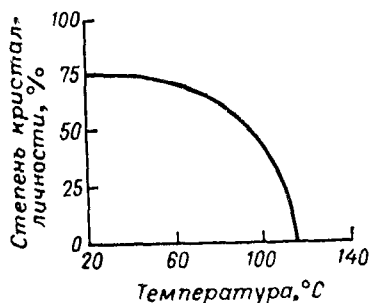


Рис. 18. Зависимость степени кристалличности полиэтилена от температуры.

Практически это может происходить при вальцевании, каландровании, экструзии и других видах термической обработки полиэтилена. Окисление полиэтилена предотвращается добавлением стабилизаторов (антиокислителей). Введение в полиэтилен антиокислителей, например аминов (до 0,1%), противодействует его старению, не снижая заметно технических свойств полимера. Задерживает старение также и добавка 2—3% сажи.

Под действием радиоактивных излучений происходит частичная сшивка молекул полиэтилена, причем повышается его теплостойкость, но снижаются эластичность и ударная вязкость. Без доступа кислорода полиэтилен устойчив до 290 °С. При 300—400 °С полиэтилен разлагается с образованием жидких и газообразных продуктов, содержащих очень мало этилена, что указывает на сложный характер деструкции, далекий от простой деполимеризации.

Хотя в промышленности методом высокого давления получают, как правило, полиэтилен низкой плотности, правильнее характеризовать полиэтилен непосредственно по его плотности, так как полиэтилен высокой плотности можно получать и при высоком давлении.

Свойства полиэтилена низкой и высокой плотности

	Полиэтилен низкой плотности	Полиэтилен высокой плотности среднего давления	Полиэтилен высокой плотности низкого давления
Кристалличность, %	53—67	—	80—90
Количество метильных групп на 1000 атомов углерода . .	20—50	—	5—15
Плотность, г/см ³	0,92—0,93	0,96	0,94—0,96
Показатель преломления	1,51	—	1,534
Прочность, кгс/см ²			
при растяжении	120—140	290—320	220—450
при срезе	140—170	—	200—360
Модуль упругости при изгибе, кгс/см ²	1500—2500	—	5500—8000
Относительное удлинение, %	150—600	600	200—900
Твердость по Шору	53	—	63—70
Температура плавления, °С . . .	108—110	~ 130	120—140
Температура хрупкости, °С . . .	—70 и ниже	—	—70 и ниже
Максимальная рабочая температура, °С	~ 80	—	~ 100
Удельная теплоемкость, ккал/(кг·°С)	0,55—0,7	—	0,55
Теплопроводность, ккал/(м·ч·°С)	0,29	—	0,35
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	4·10 ¹⁴	—	1·10 ¹⁴
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	1·10 ¹⁷	—	1·10 ¹⁷
Коэффициент линейного расширения	2·10 ⁻⁴	—	1·10 ⁻⁴
Диэлектрическая проницаемость	2,3	—	2,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	(2÷5)·10 ⁻⁴	—	3·10 ⁻⁴ и выше
Электрическая прочность, кВ/мм	45—60	—	45—60

Марка полиэтилена характеризует следующие свойства: плотность (П 2 — полиэтилен низкой плотности 0,92 г/см³), показатель текучести расплава, который уменьшен в 10 раз (02 — показатель текучести расплава равен 2,0 г/10 мин), назначение (К — кабельная изоляция), метод стабилизации (С — светостабилизированный). Например, марка П 2030-К-Т-С обозначает полиэтилен низкой плотности с показателем текучести расплава 3,0 г/10 мин; предназначенный для кабельной изоляции, тепло- и светостабилизированный.

Нередко последняя буква характеризует метод переработки. Например, марка П-4003-П обозначает полиэтилен, перерабатываемый прессованием, а П-4007-Э — экструзией.

Большой интерес представляют хлор- и сульфохлорпроизводные полиэтилена; последние по свойствам напоминают каучук. Хлорированный полиэтилен обладает лучшей растворимостью и может применяться для получения антикоррозионных лаков.

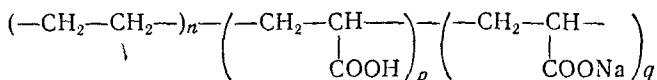
Сополимеры этилена и винилацетата обладают очень высокой эластичностью и большей стойкостью к окислению, чем полиэтилен. При содержании винилацетата до 30% у них наряду с эластичностью имеется достаточная пластичность, при 40—60% винилацетата — это каучукоподобные материалы.

Иономеры

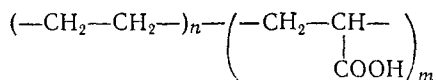
Иономеры — это сополимеры α -олефинов и карбоновых кислот, в которых часть кислотных групп нейтрализована ионами металлов I и II групп периодической системы. В твердом состоянии иономеры обладают повышенными жесткостью, теплостойкостью и механической прочностью, но при нагревании в связи с нарушением ионного взаимодействия переходят в вязкотекучее состояние, в котором могут перерабатываться в изделия методами литья под давлением, экструзии и другими, характерными для термопластов.

Иономеры получают сополимеризацией олефинов с моно- и дикарбоновыми ненасыщенными кислотами и нейтрализацией полученных сополимеров гидроокисями и солями одно-, двух- и трехвалентных металлов.

Промышленное значение получили иономеры



изготавливаемые на основе сополимера этилена с акриловой кислотой



Здесь $m = p + q$.

Иономеры пригодны для получения пленок, листов, труб, выдувных изделий и других, отличающихся повышенной прочностью и стойкостью к растрескиванию.

Применение полиэтилена

Исключительные свойства полиэтилена определили его широкое применение для изготовления высокочастотной кабельной изоляции, для радиолокаторов, радио- и телевизионных, телеграфных и телефонных деталей. Благодаря водонепроницаемости и неигроscopicности полиэтилен применяется для производства пленок, используемых для упаковки и для изготовления пищевой и фармацевтической тары. Полиэтиленовые мешки применяются, например, как тара для мяса, свежей и соленой рыбы, яичного меланжа и других пищевых продуктов.

В сельском хозяйстве полиэтиленовая пленка применяется для заполнения световых проемов парников и покрытия междурядий, что сохраняет влагу в почве и препятствует росту сорняков. Методом сварки из полиэтиленовой пленки толщиной 0,4 мм изготовляют шары и азростаты.

В большом количестве из полиэтилена изготовляют трубопроводы для холодной и нагретой до 50 °С воды: Такие трубы очень легко прокладывать, так как они могут разматываться с катушки; кроме того, они коррозионноустойчивы и обладают малой теплопроводностью.

Как типичный термопласт, полиэтилен перерабатывается в изделия экструзией, термоформованием, литьем под давлением и дутьем. Последним методом изготовляют из полиэтилена бутылки и флаконы.

Полиэтилен легко поддается разнообразным видам механической обработки — его можно сверлить, пилить, строгать и т. д. Детали из полиэтилена можно соединять сваркой. Следует учитывать большую усадку нагретого полиэтилена при охлаждении. Поэтому охлаждение готовых изделий из полиэтилена должно происходить в формах под давлением.

Благодаря высоким антикоррозионным свойствам полиэтилен является весьма ценным материалом для химической аппаратуры, работающей при невысоких температурах.

Полиэтиленовые покрытия наносятся обычно методом вихревого или пламенного напыления. При вихревом напылении под действием продуваемого воздуха в аппарате создается вихревое движение полиэтиленового порошка. В этот вихревой поток погружается нагретая деталь, и получается равномерное и плотное покрытие. Для пламенного напыления применяется пистолет-пульверизатор, построенный на том же принципе, что и аппараты для металлизации (шоопирования). Полиэтиленовый порошок распыляется сжатым воздухом через пламя, и капли полиэтилена прилипают к покрываемой поверхности в виде пленки.

Полиэтиленовые покрытия могут быть нанесены на металлы, дерево, стекло, пластмассы, бумагу и т. д.

ПОЛИПРОПИЛЕН $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

Полипропилен — полимер пропилена $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, который представляет собой газ с т. кип. $-47,7^\circ\text{C}$, получаемый в значительных количествах при крекинге нефтепродуктов и являющийся поэтому весьма дешевым и доступным сырьем.

В присутствии галогенидов металлов образуется полипропилен нерегулярной (атактической) структуры, имеющий низкую температуру размягчения (75°C). Изотактический полимер имеет более высокую температуру размягчения ($158-174^\circ\text{C}$) и поэтому вполне пригоден для практического применения.

Технологический процесс получения изотактического полипропилена в значительной мере аналогичен процессу полимеризации этилена при низком давлении. Пропилен пропускают через раствор металлоорганического катализатора (в качестве растворителя лучше применять индивидуальный углеводород, например *n*-гептан; можно применять также и смесь углеводородов — уайт-спирит или бензин «галoша»). Если в качестве основного сырья применяется пропан-пропиленовая фракция, содержащая около 30% пропилена и 70% пропана, то растворителем служит пропан и дополнительного растворителя уже не требуется.

Катализатором является смесь триэтилалюминия (или диэтилхлоралюминия) с треххлористым титаном. Вместо последнего можно применять четыреххлористый титан, но с ним получается полимер, имеющий не более 60% изотактической части, тогда как в присутствии треххлористого титана изотактическая часть полипропилена составляет более 85%.

Для получения полипропилена применяется такая же аппаратура, как при производстве полиэтилена низкого давления.

Полимеризация пропилена продолжается 5—6 ч при $65-70^\circ\text{C}$ и давлении $10-12 \text{ кгс/см}^2$. Конверсия составляет около 93%, а остаток газа во избежание накопления примесей сдувается.

В результате полимеризации выпадает белый порошок — полипропилен, который после разложения катализаторного комплекса спиртом промывают так же, как и полиэтилен низкого давления. Затем следуют отжим и сушка.

Впервые в промышленном масштабе полипропилен стали производить в Италии в 1957 г. Итальянский полипропилен, называемый мопленом, выпускается с мол. весом 80 000 и 150 000.

Полипропилен — легкий материал, обладающий высокой теплостойкостью, жесткостью и прочностью. Без нагрузки его можно применять при температурах до 150°C . Из полипропилена изготовляют посуду, флаконы, тазы, пленки и волокна.

Полипропиленовые волокна обладают высокой водостойкостью, эластичностью и механической прочностью (около 77 кгс/см^2); из всех синтетических волокон со связью $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ они самые прочные. Полипропиленовые волокна применяются для

изготовления тканей как самостоятельно, так и в сочетании с шерстью, полиамидными и другими синтетическими волокнами. Из них можно готовить ткани для пальто, обивочные ткани, искусственный мех и трикотажные изделия.

По химической стойкости полипропилен аналогичен полиэтилену, но отличается значительно большей механической прочностью и жесткостью, что позволяет применять его для изготовления труб диаметром 25—150 мм, центробежных насосов, деталей химической аппаратуры, а также в качестве облицовочного материала антикоррозионного и декоративного назначения. Пленки из полипропилена отличаются прозрачностью, паро- и газонепроницаемостью.

Благодаря высоким электроизоляционным свойствам полипропилен применяется для изготовления электро-, радио- и телевизионного оборудования.

Хорошие технические свойства полипропилена в сочетании с дешевой и доступностью сырья — пропилена делают этот материал весьма перспективным пластиком.

Свойства полипропилена

Плотность (при 20 °С), г/см ³	0,9
Прочность при растяжении, кгс/см ²	300—350
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	80
Температура размягчения, °С	164—168
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2—2,3
Тангенс угла диэлектрических потерь	(2+3) · 10 ⁻⁴
Электрическая прочность, кВ/мм	30—32

Полипропилен перерабатывается в изделия теми же способами, что и полиэтилен, в основном экструзией и инъекцией. Значительное применение имеет также вакуумное формование.

Условия литья под давлением могут изменяться в довольно широких пределах; в среднем температура в цилиндре 220—280, в сопле 200—250 °С, температура пресс-форм 20—30 °С; удельное давление литья 700—1200 кгс/см². Усадка полипропилена близка к усадке полиэтилена. Защитные покрытия из полипропилена наносятся в виде порошка, который затем плавится при 230—260 °С.

Важное техническое значение имеют сополимеры пропилена с этиленом и другими непредельными соединениями. Сополимеризация этилена с пропиленом проводится аналогично полимеризации этих мономеров при низком давлении, т. е. в присутствии растворителя с катализатором — смесью триэтилалюминия и четыреххлористого титана.

Сополимеры этилена с пропиленом (СЭП) обладают стойкостью к воздействию агрессивных химических сред, тепло- и морозостойкостью, высокими механическими и диэлектрическими свойствами. Получаемая методом экструзии пленка СЭП успешно применяется как упаковочный материал и в качестве гибкой электроизоляции.

*Свойства сополимера этилена с пропиленом
(СЭП-15)*

Прочность при растяжении, кгс/см ²	190
Относительное удлинение при разрыве, %	700
Температура плавления, °С	118—125
Характеристическая вязкость	4,05

Сополимеры этилена с бутиленом характеризуются высокой стойкостью к растрескиванию под напряжением и значительным удлинением при растяжении. Изделия из них сохраняют форму до 120°С.

Высокой теплостойкостью обладают изотактические полибутилен (т. пл. 130—150°С), полиизоамилен (т. пл. 240°С) и поливинилциклогексан (т. пл. 320°С).

ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

Изобутилен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ представляет собой бесцветный газ с т. кип. $-6,9^\circ\text{C}$, обладающий характерным запахом. Он токсичен; первым признаком отравления является тошнота. Хранят и транспортируют изобутилен в стальных баллонах и цистернах.

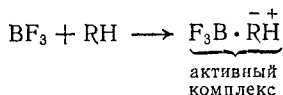
Изобутилен получается при крекинге нефтяных дистиллятов (изобутановая фракция) или изомеризацией *n*-бутилена. Кроме того, изобутилен имеется в продуктах изосинтеза, т. е. синтеза углеводородов при высоких давлениях.

Полимеризация изобутилена проводится в присутствии галогеносодержащих соединений, из которых активнейшим является трехфтористый бор BF_3 . Теплота полимеризации изобутилена $\sim 10\,000$ кал/моль, поэтому процесс протекает весьма бурно; это и заставляет полимеризовать изобутилен в растворенном виде (обычные растворители — этилен и гексан) и при низкой температуре (порядка $-80 \div -100^\circ\text{C}$), создаваемой испарением этилена или твердой двуокиси углерода.

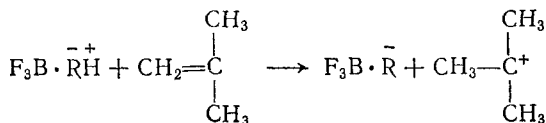
Для полимеризации изобутилена в присутствии трехфтористого бора требуется незначительное количество активатора (сокатализатора), содержащего протонный водород. Таким активатором служит обычно изобутиловый спирт, присутствующий в техническом изобутилене. Ингибиторами полимеризации изобутилена являются сера и хлористый водород.

Полимеризация изобутилена в присутствии трехфтористого бора и активатора проходит по следующей схеме:

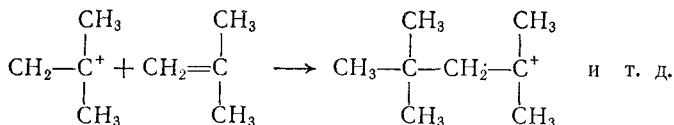
1. Взаимодействие активатора и катализатора



2. Активация молекулы мономера



3. Рост цепи



Высокомолекулярные продукты получаются лишь при очень низкой температуре. Снижение молекулярного веса полиизобутилена происходит как при повышении температуры, так и при наличии низкомолекулярных продуктов полимеризации, например диизобутилена.

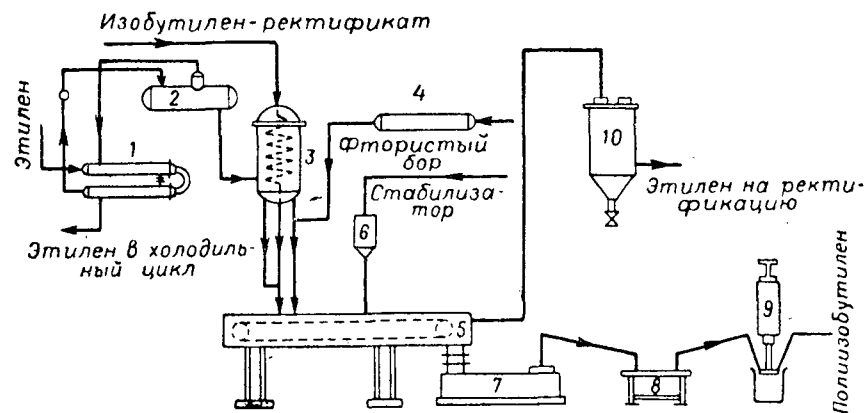


Рис. 19. Схема получения полиизобутилена:

1 — теплообменник; 2 — испаритель; 3 — дозатор изобутилена; 4 — приемник фтористого бора; 5 — полимеризатор; 6 — дозатор для стабилизатора; 7 — смеситель; 8 — стеллажи для охлаждения полимера; 9 — упаковочный пресс; 10 — башня для очистки этилена от фтористого бора.

В качестве растворителя обычно применяется жидкий этилен, который является также регулятором температуры процесса, так как экзотермическое тепло полимеризации расходуется на испарение этилена и температура автоматически поддерживается на уровне температуры кипения этилена, т. е. около -100°C .

Полимеризацию изобутилена проводят в ленточном полимеризаторе непрерывного действия. Он представляет собой прямоугольный аппарат из листовой стали, внутри которого движется стальная транспортерная лента, имеющая вогнутую форму и натянутая на барабаны.

По обычно применяемому непрерывному способу (рис. 19) жидкий этилен под давлением поступает в теплообменник 1, в котором охлаждается газообразным этиленом, выходящим из испарителя 2. Затем давление жидкого этилена в редукционном вентиле снижается до 1 кгс/см^2 . В испарителе этилен дополнительно охлаждается за счет частичного испарения и стекает в межтрубное пространство змеевикового дозатора-холодильника изобутилена. Жидкий изобутилен-ректификат проходит внутрь змеевика,

охлаждается этиленом до -85°C и подается в полимеризатор, смешиваясь в сливной трубе с жидким этиленом, поступающим из межтрубного пространства дозатора. На ленту полимеризатора поступает также фтористый бор, растворяющийся в этилене при прохождении через сливную трубу, и стабилизатор — *трет*-бутил-фенилсульфид.

Полимеризация изобутилена на ленте протекает очень быстро, всего несколько секунд, и сопровождается испарением этилена, который поступает из полимеризатора на рекуперацию и возвращается на полимеризацию изобутилена. Полиизобутилен с ленты направляется в смеситель, снабженный обогревающей рубашкой. В смесителе происходит окончательное испарение этилена. Вместе с испаряющимся этиленом улетучиваются незаполимеризованный изобутилен и фтористый бор.

Из смесителя полиизобутилен в виде кусков неправильной формы поступает для охлаждения на стеллажи 8, после чего с помощью пресса упаковывается в бумажные мешки, припудренные тальком.

Практический выход полиизобутилена составляет $\sim 90\%$ от теоретического, а расход катализатора $\sim 0,03\%$.

Изобутилен может полимеризоваться в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. В этом случае полимеризация протекает по ступенчатому механизму и дает низкомолекулярные продукты — ди- и триизобутилен.

Свойства и применение полиизобутилена

Полиизобутилен по свойствам (мягкости и эластичности) близок к каучуку. В обычном состоянии он имеет, по-видимому, аморфную структуру, но при растягивании кристаллизуется. От каучуков полиизобутилен отличается неспособностью к вулканизации вследствие насыщенности цепей. В промышленности выпускают полиизобутилен с мол. весом от 3000 (марка П-3 — вязкая жидкость) до 200 000 (марка П-200 — твердый продукт).

Полиизобутилен обладает высокой химической стойкостью и водостойкостью. Он устойчив к воздействию слабых и крепких кислот, а также щелочей. При одновременном действии кислорода и света, особенно ультрафиолетовых лучей, полиизобутилен подвергается частичной деструкции. Светостойкость полиизобутилена и стойкость к воздействию кислорода повышается при совмещении с каучуками, полиэтиленом и некоторыми другими полимерами, а также с такими наполнителями, как сажа и графит. Минеральные наполнители можно вводить в полиизобутилен в количестве до 90 вес. % от полимера. Обычно применяется не чистый полиизобутилен, который отличается повышенной хладотекучестью, а его композиции с наполнителями и другими полимерами. Так, смесь полиизобутилена с полиэтиленом используется в качестве электроизоляции для подводных и ультравысокочастотных кабелей и проводов.

Листы полиизобутиленовых композиций с асбестом и порошкообразными наполнителями (например, тальком) применяются в качестве защитных покрытий для химической аппаратуры. Эти листы приклеиваются к очищенным металлическим стенкам аппаратов. Часто полиизобутиленовые покрытия комбинируют с керамикой или горными породами. Например, некоторые аппараты и помещения кислотных производств обклеивают вначале полиизобутиленовыми листами, а затем выкладывают андезитовыми плитами. Полиизобутилен применяется также как прокладочный материал и в виде пленочных покрытий.

Полиизобутиленовые шланги служат в качестве кислотопробов.

В строительном деле находят применение полиизобутиленовые гидроизоляционные прокладки.

Изобутилен легко сополимеризуется со многими ненасыщенными соединениями. Сополимеры изобутилена с изопреном и дивинилом имеют большое значение в резиновой промышленности.

Свойства полиизобутилена

Плотность, г/см ³	0,92
Прочность при растяжении, кгс/см ²	15—20
Относительное удлинение при разрыве, %	550—1000
Температура стеклования, °С	74
Температура хрупкости, °С	—70
Морозостойкость, °С	—60
Удельная теплоемкость, кал/(г·°С)	0,45
Водостойкость (привес в воде), %	0—0,05
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁵ —10 ¹⁶
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,25—2,35
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,0002—0,0006
Электрическая прочность, кВ/мм	15—20

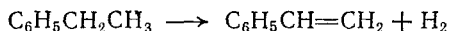
СТИРОЛ И ПОЛИСТИРОЛ

Свойства и получение стирола

Стирол $C_6H_5CH=CH_2$, называемый также винилбензолом или фенилэтиленом, представляет собой жидкость с характерным запахом, кипящую при 146 и застывающую при $-33^\circ C$; показатель преломления стирола $n_D^{20} = 1,5462$, плотность 0,9074 г/см³ (при 20°C). Он нерастворим в воде, смешивается с бензолом и этиловым эфиром во всех отношениях, легко горюч и токсичен при вдыхании.

Стирол был получен из смолы *styrax* в 1831 г., а его полимер — в 1839 г.

Главным промышленным методом производства стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола:



Реакция дегидрирования этилбензола проходит с поглощением тепла и увеличением объема. Поэтому, в соответствии с принципом

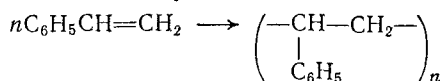
Ле-Шателье, следует вести процесс при высокой температуре и пониженном давлении. Обычно применяется температура около 600 °С и выше.

Вместо вакуума часто используется разбавление этилбензола инертными газами — азотом или двуокисью углерода, а также водяным паром. Катализаторами служат металлы и окислы металлов, например медно-хромовый катализатор.

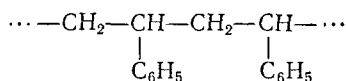
Полимеризация стирола

Стирол весьма склонен к полимеризации и может давать полимеры даже при комнатной температуре. Поэтому для его хранения и транспортирования добавляют ингибиторы, обычно гидрохинон. Перед полимеризацией ингибитор отмыывают.

Полимеризация стирола протекает по радикальному и ионному механизмам и может быть выражена схемой:



Строение молекулы полистирола — обычное для полимеров виниловых соединений («голова к хвосту»)



Теплота полимеризации стирола $\sim 20\,000$ кал/моль.

Промышленными методами полимеризации стирола являются блочный, эмульсионный, суспензионный и полимеризация в растворителях.

Блочная полимеризация может проводиться периодическим и непрерывным способами. Обычно применяется непрерывный блочный (термический) способ, который включает стадии предварительной и окончательной полимеризации (рис. 20).

Поступающий на полимеризацию стирол не должен содержать более 0,03% дивинилбензола. Свежеперегнанный стирол поступает в два алюминиевых реактора предварительной полимеризации (форполимеризаторы) 4, снабженных лопастной мешалкой (50—60 об/мин), и змеевиком, по которому протекает вода с температурой ~ 75 °С. Охлаждением водой поддерживают температуру стирола 80 °С.

Полимеризация идет без инициаторов при нагревании в атмосфере азота. Процесс предварительной полимеризации длится ~ 50 ч, пока содержание полимера не достигнет приблизительно 33%. Из реактора предварительной полимеризации частично полимеризованный стирол поступает на окончательную полимеризацию.

Колонна окончательной полимеризации состоит из шести секций — царг. Две верхние царги обогреваются через рубашки, остальные — через рубашки и змеевики. Иногда шестая царга обогревается электроспиральями. Применяются также колонны из

деяти царг. В качестве теплоносителя в рубашках и змеевиках обычно используют динил (даутерм) — смесь дифенила и дифенилоксида.

Температура повышается со 100 в первой до 200 °С в шестой царге. Испаряющийся стирол конденсируется в обратном холодильнике и возвращается в форполимеризаторы.

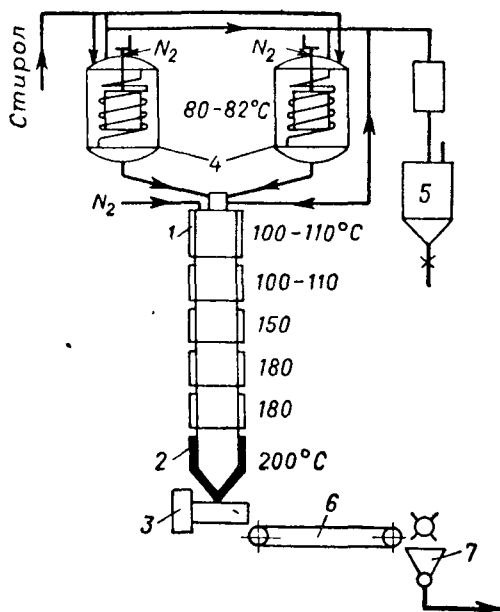


Рис. 20. Схема непрерывной блочной полимеризации стирола:

1 — обогревающая рубашка; 2 — электрический обогреватель; 3 — шнек-пресс; 4 — форполимеризаторы; 5 — холодильник; 6 — конвейер; 7 — мельница.

Из нижней царги расплавленный полистирол поступает на наклонный шнек, также снабженный электрообогревом. Из шнека полистирол выходит в виде вязкой непрерывной струи на охлаждаемый водой или воздухом рольганг, где он затвердевает, а затем подается на молотковую мельницу для измельчения или на гранулирование.

Широко применяют эмульсионную и суспензионную полимеризацию стирола.

При эмульсионной полимеризации в качестве эмульгаторов используют мыла, некаль и некоторые другие органические сульфосоединения. Инициаторами являются водорастворимые перекиси, например перекись водорода, а также персульфаты калия и аммо-

ния. Примерная рецептура смеси (вес. ч.):

Стирол	100	Едкий натр	0,2
Вода	300	Инициатор	0,25—0,50
Эмульгатор	1—3		

Перед полимеризацией отмывают ингибитор водным раствором щелочи, а затем сушат и перегоняют мономер.

Полимеризатор представляет собой чугунный эмалированный аппарат емкостью 10—15 м³, снабженный паровой рубашкой и мешалкой и соединенный с обратным холодильником.

Вначале загружают воду, эмульгатор и едкий натр (рис 21). После получасового перемешивания подают стирол и снова перемешивают 15 мин, затем добавляют инициатор и нагревают реакционную смесь при включенном обратном холодильнике. Температура полимеризации — около 70 °С вначале — повышается до 90 °С к концу процесса. Полимеризацию ведут до остаточного содержания мономера 0,5%.

Полученный латекс подают на коагуляцию серной кислотой или квасцами, которую проводят в аппарате для высаживания из эмалированного чугуна или нержавеющей стали, снабженном мешалкой и барботером. Латекс вводят в кислотную среду тонкой струей при перемешивании, затем добавляют аммиачную воду. Через барботер пропускают водяной пар, который нагревает среду до требуемой для коагуляции температуры 80 °С, и отгоняют мономер. После двухчасовой коагуляции оседает тонкий порошок полистирола. Полимеру дают отстояться и промывают его горячей водой

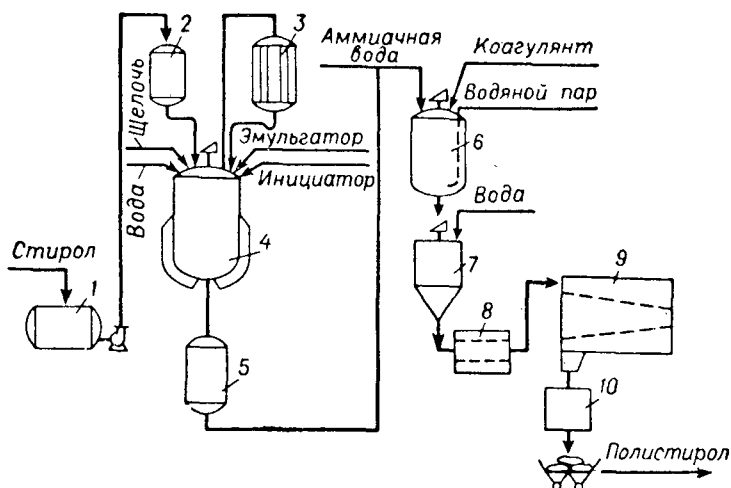


Рис. 21. Схема производства эмульсионного полистирола:

1 — хранитель стирола; 2 — мерник; 3 — обратный холодильник; 4 — полимеризатор; 5 — промежуточная емкость; 6 — высадитель; 7 — лавер; 8 — центрифуга; 9 — сушилка с кипящим слоем; 10 — фасовочная машина.

в лаверах — цилиндрических аппаратах из нержавеющей стали с рамной мешалкой. Промытый полистирол отделяют от избытка воды на центрифуге из нержавеющей стали.

Полистирол, содержащий после отжима около 60% влаги, поступает в сушилки с кипящим слоем, а затем на просеивание.

Суспензионную периодическую полимеризацию стирола проводят в таком же аппарате, что и эмульсионную. В полимеризатор загружают дистиллированную воду и стабилизатор поливиниловый спирт. Затем добавляют стирол, от которого отмыт ингибитор, и инициатор — перекись бензоила. Полимеризацию проводят при непрерывном перемешивании в течение ~ 5 ч при 80 °С. Осажденный полимер отделяют от маточного раствора на фильтре или центрифуге, промывают водой и высушивают.

Эмульсионная и суспензионная полимеризация стирола позволяют полностью удалять мономер при продувке паром. Молекулярный вес получаемого полистирола 100 000—200 000.

Порошкообразный полистирол гранулируют на шнек-машинах.

В связи с тем что производства блочного, эмульсионного и суспензионного полистирола различаются технико-экономическими показателями, в промышленности одновременно применяются все три способа полимеризации.

Значительный интерес представляет полимеризация стирола в растворе и в блоке, не доведенная до полной конверсии. В связи с тем что конверсия до 90% проходит сравнительно быстро, а выше 90% — значительно медленнее, выгодно для повышения производительности обрывать процесс при неполной конверсии, порядка 90%, отделять мономер от продукта и возвращать его в производство. На рис. 22 представлена схема полимеризации с неполной конверсией в растворе.

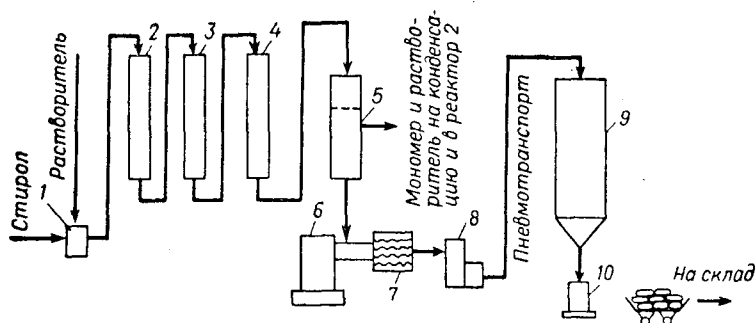


Рис. 22. Упрощенная схема полимеризации стирола в растворе:

1 — насос; 2, 3, 4 — реактор (полимеризатор); 5 — испаритель; 6 — экструдер; 7 — водяная ванна; 8 — дробилка; 9 — бункер; 10 — фасовочная машина.

Смесь стирола и растворителя подают насосом 1 в три последовательно расположенных реактора 2, 3 и 4. Реакторы снабжены мешалками и имеют рубашки с регулируемым обогревом. Теплоноситель — даутерм. Реакционная смесь поступает в реакторы сверху и перекачивается в следующие реакторы шестеренчатыми насосами. Процесс обладает высокой экзотермичностью. Поэтому подогрев производится лишь в верхней части первого реактора — для начала реакции и в конце третьего, где реакция ослабевает вследствие уменьшения содержания мономера. Раствор полимера из третьего реактора поступает в испаритель 5, где разделяется дырчатой тарелкой на много отдельных струек, что способствует быстрому испарению мономера и растворителя, которые конденсируются в холодильнике и возвращаются в производство. Испаритель работает под вакуумом, создаваемым паровым эжектором.

Из испарителя полимер поступает на экструзионную установку 6. Из каждого экструдера выходит около 20 нитей полимера, которые охлаждаются в водяной ванне 7 и нарезаются на гранулы в дробилке 8. Гранулы подаются пневмотранспортом на барабанный грохот, подвергаются поверхностной смазке и поступают в бункер 9, а из него — на фасовочную машину 10.

Свойства и применение полистирола

Полистирол обладает исключительно высокой водостойкостью и весьма высокими диэлектрическими свойствами, позволяющими применять его в качестве высокочастотного диэлектрика. Из него изготавливают детали радио- и электроаппаратуры, оболочки высокочастотного кабеля и т. д.

Высокая щелоче- и кислотостойкость полистирола (даже к плавиковой кислоте) определила его применение в качестве антикоррозионного материала для химической аппаратуры, лабораторной посуды и аккумуляторных баков.

Недостатки полистирола — низкая теплостойкость, склонность к старению и низкая прочность на удар.

Для повышения теплостойкости полистирол смешивают с мраморной пылью или другими наполнителями.

Полимеры замещенных стиролов обладают повышенной теплостойкостью.

Введение алкилов и галогенов в ядро мономера повышает термическую устойчивость полимера.

Из полимеров замещенных стиролов наибольшее применение получили полихлорстиролы и полиметилстиролы. Теплостойкость полидихлорстирола значительно выше, чем полистирола, но наличие двух атомов хлора в ядре снижает пробивное напряжение и повышает диэлектрические потери полимера.

Полиметилстиролы менее теплостойки, чем полихлорстиролы, но сохраняют высокие диэлектрические свойства полистирола. Полифторстиролы обладают повышенной химической стойкостью, теплостойкостью и высокими диэлектрическими свойствами; препятствием к их широкому применению служит сложность синтеза и полимеризации фторстиролов, тогда как хлорстиролы и метилстиролы полимеризуются легко.

Для изготовления полистирола с повышенными техническими свойствами большое значение имели работы по получению изотактических полимеров стирола. Изотактический полистирол имеет т. пл. 220—230°C (обычный полистирол размягчается при 85—110°C). Однако при плавлении изотактическая структура не сохраняется и изотактический полистирол переходит в обычный.

Благодаря прозрачности и высокому коэффициенту преломления полистирол применяется для изготовления оптических стекол, прозрачных моделей и в галантерее; физиологическая же безвредность полистирола с содержанием свободного мономера не более 0,2% позволяет изготавливать из него изделия гигиенического назначения и тару для фармацевтических препаратов.

Полистирольные лаки применяются для электроизоляционных и антикоррозионных целей.

Основной метод переработки полистирола в изделия — литье под давлением. Обладая аморфной структурой, полистирол размягчается и сохраняет требуемую текучесть в довольно широком интервале температур, что значительно облегчает процесс

переработки полистирола. Обычная температура инъекции полистирола $\sim 200^\circ\text{C}$.

Полистирольная пленка, аналогично полиэтиленовой, получается экструзией размягченного полистирола через кольцевую или плоскую щель. При экструзии через решетку образуются полистирольные нити. По выходе из шнек-машины полистирольные пленки и нити подвергаются быстрому растягиванию. При этом беспорядочно расположенные макромолекулы принимают параллельную ориентацию в направлении растягивания. Такая вытяжка определяет гибкость полученной пленки или нити и значительно повышает прочность материала в направлении вытяжки; последняя заключается в пропускании материала через две последовательно расположенные пары валиков, из которых вторая пара вращается примерно в полтора раза быстрее.

Полистирольная пленка применяется в электротехнике в качестве гибкой изоляции.

Свойства полистирола и полихлорстирола

	Полистирол блочный	Полистирол эмульсион- ный	Полихлорсти- рол (без наполнителя)
Влажность, %	—	0,6—1,0	—
Плотность, г/см ³	1,03—1,07	1,05	1,4
Потери массы при сушке, %	—	0,8—1,5	—
Прочность при изгибе, кгс/см ²	375—550	500—600	600
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	5	10—15	3,5
Теплопроводность, кал/(см·с·°C)	$1,9 \cdot 10^{-4}$	—	—
Удельная теплоемкость, ккал/(кг·°C)	0,32	—	—
Водопоглощение за 24 ч, % .	—	0,07	—
Теплостойкость по Мартенсу, °C	70	80	110
Удельное поверхностное элект- рическое сопротивление, Ом	—	$1 \cdot 10^{15}$ — $-1 \cdot 10^{14}$	—
Удельное объемное электри- ческое сопротивление, Ом·см	—	$1 \cdot 10^{15}$ — $-1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$
Диэлектрическая проницае- мость при частоте 10^6 Гц .	—	2,6—3,0	2,8
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,0002	0,0008	0,006

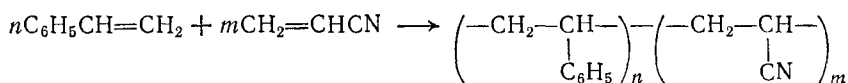
Полистирол устойчив к воздействию концентрированных растворов всех кислот, за исключением азотной, и крепких щелочей. Не растворяется в спирте, парафиновых углеводородах, растительных маслах и воске. Растворим в ароматических углеводородах, алифатических эфирах, хлорированных углеводородах и во многих кетонах. Длительное воздействие солнечного света, в особенности при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$, вызывает поверхностное пожелтение полистирола.

При нагревании до 300°C полистирол деполимеризуется, образуя смесь мономера с различными многоядерными соединениями, например дифенилэтаном и трифенилбензолом. Полистирол горюч; полихлорстиролы трудновоспламеняемы и затухают при вынесении из пламени.

Сополимеры стирола

Стирол легко сополимеризуется с рядом ненасыщенных соединений. Так, хорошо известен и широко применяется в промышленности синтетический каучук СКС — сополимер стирола и бутадиена.

Сополимеры стирола с акрилонитрилом, известные под названием СН, получают суспензионной сополимеризацией стирола и акрилонитрила. Сополимеризацию проводят в реакторе стандартного типа из кислотоупорной стали с мешалкой и рубашкой, куда загружают умягченную воду и полимерный эмульгатор. Затем прибавляют мономеры — стирол и акрилонитрил, а также инициатор — порофор N. Сополимеризация продолжается около 4 ч при 80°C. Полимеризат отжимают на фильтре, промывают умягченной водой и сушат. Процесс сополимеризации можно представить схемой:



Сополимер СН применяется в качестве конструкционного облицовочного материала для отделки кабин самолетов, а также в водном и железнодорожном транспорте.

Значительное практическое применение в протезном деле получил стиракрил — быстротвердеющая масса, получаемая смешением порошка и жидкости. Порошок — сополимер стирола и метилметакрилата с добавкой инициатора, а жидкость — метилметакрилат с добавкой диметиланилина. Смешивают равные весовые количества порошка и жидкости, после чего смесь заливают в форму и отверждают в ней 25—30 мин.

Ударопрочный полистирол получается прививкой стирола к синтетическим каучукам и смешением полистирола с каучуком. Прививка может осуществляться разными способами: 1) раствор бутадиен-стирольного каучука в стироле полимеризуется в колонном аппарате аналогично блочной полимеризации стирола, 2) производится эмульсионная полимеризация смеси стирола с синтетическим каучуком.

Смешение полистирола с синтетическим каучуком проводят в пластосмесителе.

Значительный интерес представляют АБС-сополимеры, получаемые на основе сополимеров стирола с акрилонитрилом и каучука. Широко применяются также производные стирола (α -метилстирол, винилтолуол, хлорстиролы) и акрилонитрила (метакрилонитрил, α -хлоракрилонитрил).

Широкая возможность варьирования рецептур привела к созданию разнообразных марок АБС-сополимеров, среди которых важнейшими являются ударопрочные, теплостойкие, самозатухающие и огнестойкие.

В отличие от соответствующих гомополимеров АБС-сополимеры сочетают ряд высоких технических свойств: механическую прочность на удар, химическую стойкость и легкость переработки в изделия. Эти свойства определили их широкое применение в автомобилестроении, в электрорадиотехнике, для изготовления труб, применяемых в строительстве для сантехнических изделий, и т. д.

АБС-сополимеры могут изготавливаться различными способами: смешением готовых сополимеров типа СН с каучуком и методом совместной полимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии каучуков.

По первому методу сополимеры СН смешиваются с каучуком в пластосмесителе или на шнек-машине. При горячем смешении происходят механохимические процессы, причем образуется небольшое количество привитого сополимера. Смешение полимеров может осуществляться также на стадии латексов сополимера СН и каучука, после чего следует коагуляция комбинированного латекса.

Совместная полимеризация стирола и акрилонитрила в присутствии каучука проводится блочным способом в многоцарговой колонне аналогично блочной полимеризации стирола. При этом наряду с сополимеризацией стирола и акрилонитрила происходит прививка этих мономеров и их сополимера на каучук.

Последний процесс более перспективен, так как он одностадийный и дает продукт лучшего качества.

Полученный различными способами АБС-сополимер представляет собой двухфазную систему с пластической дисперсионной средой, в которой распределена дисперсная эластомерная фаза. Этим достигается хорошее сочетание эластичности и пластичности продукта.

Свойства АБС-сополимеров

	СНП-2	СНП-С	СНК
Плотность, г/см ³	1,14	1,26	1,02
Прочность, кгс/см ²			
при растяжении	400	350	450—500
при изгибе	900	650—700	850—900
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	50	50—60	50—80
Твердость по Бринеллю, кгс/см ²	12	9	12
Теплостойкость по Маргенсу, °С		64	75—80
Температура эксплуатации, °С	65—70	—	—
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	1,10	—	—
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	1,10	—	—
Электрическая прочность, кВ/мм	23	—	—

АБС-сополимеры легко перерабатываются в изделия инъекцией, экструзией и вакуум-формованием. Самозатухающий пластик АП экструдируется вначале в виде листов, обработка которых производится вакуум- и пневмоформованием, а также штампованием.

Полистирольные пенопласты *

Широкое применение в строительстве, холодильной промышленности, на транспорте и в других отраслях народного хозяйства имеют очень легкие материалы, называемые *пенопластами*.

Пенопласты могут получаться различными способами, но наиболее распространены следующие.

1. В полимер вводят легко разлагающиеся вещества, называемые *порофорами*. При нагревании порофоры разлагаются с выделением газов, вспенивающих материал.

2. Раствор полимера нагревают под давлением. При снятии давления происходит вспенивание массы вследствие быстрого перехода растворителя в парообразное состояние. Можно также вводить в вязкую жидкую массу газ под давлением или полимеризовать мономер в присутствии легколетучего растворителя.

Технологический процесс производства полистирольных пенопластов прессовым методом состоит из трех основных операций: 1) смешение полистирола с порофорами, 2) прессование композиции и 3) вспенивание прессованной заготовки.

В качестве порофоров обычно применяются азотсодержащие вещества, например динитрил азодинизомасляной кислоты. Для повышения текучести иногда добавляют этиловый спирт, позволяющий снижать температуру прессования.

Рецептура пенополистирольных композиций (вес. ч.):

	ПС-1	ПС-4
Полистирол эмульсионный	100	100
Динитрил азодинизомасляной кислоты	2—5	0,75—1
Карбонат аммония	—	3—4
Этиловый спирт	—	2—3

Эмульсионный полистирол смешивается с другими компонентами в шаровой мельнице, снабженной охлаждающей рубашкой. Продолжительность смешения 12—24 ч. Меньшая продолжительность смешения не обеспечивает получения равномерной смеси, а более длительное перемешивание вызывает перегрев композиции, так как малая теплопроводность порошка препятствует полному отводу тепла. Температура порошка повышается до 40—50°C, причем частицы полистирола и порофора обладают различной пластичностью. Происходит «скатывание» отдельных частиц в чешуйки, что определяет неравномерность состава. Кроме того,

* Название *пенопласты* принято для материалов с закрытыми, несообщающимися порами. Вспененные материалы с сообщающимися порами называются *поропластами*.

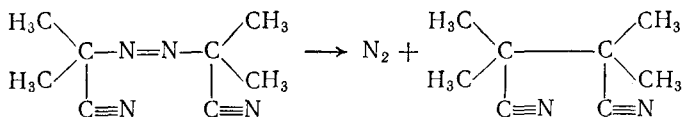
длительное перетираание полистирола приводит к снижению его молекулярного веса и механической прочности.

Выгруженный из шаровой мельницы порошок поступает на прессование, которое проводится при 120—145 °С, удельном давлении 80—120 кгс/см² и выдержке 1,5—2 мин на 1 мм толщины заготовки.

В процессе прессования происходит размягчение и сплавление частиц полистирола в сплошную массу. Кроме того, порофторы начинают разлагаться с образованием пузырьков газа, равномерно распределенных по всей массе запрессованной заготовки. Внешнее давление прессы на композицию должно на 10—15% превышать приводящее давление газа внутри заготовки.

Разложение газообразователей протекает по следующим уравнениям:

динитрил азодизомаляной кислоты разлагается при 80—100 °С по уравнению



а карбонат аммония при 50—60 °С по уравнению:



Прессование при температурах выше 145 °С приводит к значительному повышению давления газа, разрыву оболочек и соединению отдельных ячеек в более крупные, следовательно, получается неравномерная крупнопористая структура.

Отрицательно действует также и быстрое повышение температуры, вызывающее разложение порофора до перехода полистирола в вязкотекучее состояние и сопровождающееся частичной утечкой газа с образованием впадин и других видов неоднородностей структуры пенопласта. Обычно продолжительность подогрева прессформы 15—20 мин.

Отпрессованная заготовка охлаждается в течение 25—30 мин до 25—35 °С. Для прессования служит обычный гидравлический пресс с каналами для обогрева и охлаждения в плитах прессы.

Вспенивание заготовки производится в обогреваемых камерах при 95—100 °С. При нагревании повышается давление, а вместе с тем и пластичность полистирола, увеличиваются размеры элементарных газовых ячеек и размеры заготовки при сохранении начальной формы.

Неоднородность в структуре вызывает коробление заготовки, поэтому полученные листы пенопласта необходимо выпрямлять.

Для заготовок толщиной 20—25 мм применяется следующий режим вспенивания:

Продолжительность вспенивания, мин	90—120
Температура камеры, °С	96—99
Удельное давление при прямлении плит, кгс/см ²	0,3—1
Продолжительность охлаждения камеры водой, мин	15—20

Часто, особенно при вспенивании небольших заготовок, их закладывают внутрь металлических дырчатых кассет и в этих кассетах загружают в камеры вспенивания. К концу вспенивания заготовка занимает весь объем кассеты. Обогрев камер вспенивания может осуществляться насыщенным водяным паром, горячей водой и горячим воздухом. Наиболее целесообразно применение водяного пара, горячий же воздух обладает плохой теплоотдачей.

Получение пенополистирола пониженной плотности может достигаться двумя способами: применением вакуума при вспенивании и увеличением содержания порофора. Однако повышение содержания органического газообразователя не всегда приводит к уменьшению плотности пенопласта, так как нелетучий остаток чрезмерно пластифицирует материал, что приводит при охлаждении к его усадке и уплотнению. Частичная замена органического порофора неорганическим повышает жесткость и предотвращает сжатие ячеек при охлаждении. В связи с трудоемкостью прессовый метод имеет ограниченное применение.

Беспрессовый метод производства полистирольных пенопластов заключается в следующем. Полученный бисерным методом полистирол, содержащий растворенный в нем газообразователь изопентан, подвергается предварительному вспениванию вне формы в горячей воде. Увлажненные при этом гранулы сушатся воздухом при 70—80 °С, после чего следует окончательное вспенивание в формах или в экструзионной машине через щелевую головку при 116—130 °С.

Наиболее распространенными марками полистирольного пенопласта являются ПСБ и ПСБ-С (СССР), стиропор (ФРГ) и стиропфом (США).

Полистирольные пенопласты легко поддаются обработке на деревообрабатывающих станках. Пенопласты склеиваются между собой, с металлами, древесиной и пластмассами клеями ВИАМБ-3, БФ-2 и ПУ-3.

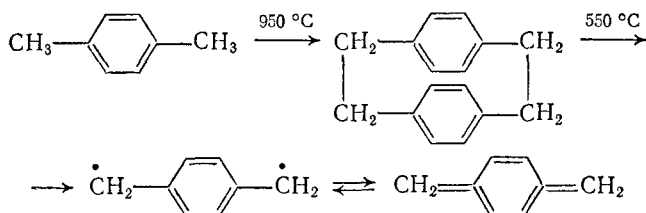
Листы полистирольного пенопласта можно изгибать и закручивать. Для этого они прогреваются 15—30 мин в камере при 96—98 °С в атмосфере водяного пара. Само изгибание производится на деревянных или металлических штампах при удельном давлении 1—2 кгс/см².

Свойства пенополистирола

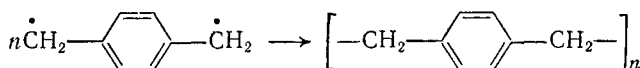
	Марка А ₁	Марка А ₂
Внешний вид	Бесцветные гранулы	
Влажность, %, не более	1,0	1,0
Содержание мономера, %, не более	0,25	0,40
Содержание газообразователя, %, не менее	4,5	4,5
Относительная вязкость, не более	1,6	1,6
Насыпная плотность, г/л, не более	20	20

ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН

С 1965 г. в США выпускается под названием парилен полимер *n*-ксилилена. Вначале производится пиролиз *n*-ксилола при температуре около 950 °С. Полученный димер — белое кристаллическое вещество с т. пл. 280 °С — подвергается очистке и возгоняется при глубоком вакууме и температуре 550 °С с образованием смеси бирадикала и соответствующих хиноидных соединений:



Полимеризация быстро протекает при охлаждении паров ниже 50 °С:



Получается теплостойкий полимер с высокими диэлектрическими и механическими свойствами, полностью растворимый при 300 °С в хлорированном бифениле. Молекулярный вес поли-*n*-ксилилена достигает 500 000.

Температура плавления полимера (400 °С) выше температуры его разложения (350 °С), и поэтому его получают сразу в виде пленки на охлаждаемой поверхности, так как порошкообразный полимер практически не формируется.

Глава V

ПОЛИМЕРЫ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Получение и свойства винилхлорида

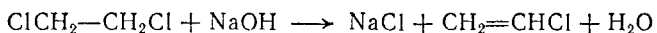
Поливинилхлоридные пластические массы, имеющие большое применение в технике и в быту, получают из поливинилхлорида. Этот полимер известен с середины XIX в. В начале XX в. И. И. Остромысленский исследовал получение поливинилхлорида фотополимеризацией винилхлорида. Промышленное применение поливинилхлорида началось в 30-х годах XX в.

Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ при комнатной температуре — бесцветный газ с т. кип. $-14\text{ }^\circ\text{C}$, т. пл. $-159\text{ }^\circ\text{C}$, плотностью (при $-15\text{ }^\circ\text{C}$) $0,97\text{ г/см}^3$ со специфическим эфирным запахом; он обладает нарко-

тическим действием, хорошо растворим в спирте, ацетоне и других органических растворителях.

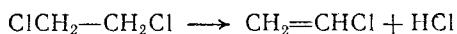
Винилхлорид в технике получается: 1) отщеплением HCl от дихлорэтана под действием щелочи или пиролизом, 2) синтезом из ацетилена и хлористого водорода и 3) высокотемпературным хлорированием этилена.

По первому способу процесс проводят в стальном автоклаве, снабженном обогревающей рубашкой и мешалкой. Основная реакция:



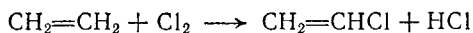
При избытке щелочи образуется небольшое количество ацетилена, который вредно влияет на процесс полимеризации винилхлорида и поэтому удаляется при ректификации сырца.

Пиролиз дихлорэтана происходит при повышенной температуре в присутствии катализаторов (например, железа):



Метод пиролиза требует сложного, громоздкого и дорогого оборудования.

Наиболее перспективный метод — высокотемпературное хлорирование этилена по реакции:



Полимеризация винилхлорида

Винилхлорид сравнительно легко полимеризуется в присутствии инициаторов и при ультрафиолетовом облучении. Фотополимеризация винилхлорида, изученная еще в 1912—1916 гг. И. И. Остромысленским, не используется в промышленности из-за трудности регулирования процесса, и промышленное применение получили методы полимеризации в присутствии инициаторов. Полимеризация в растворе утратила промышленное значение из-за необходимости затраты растворителя, а также некоторых других недостатков и применяется иногда для получения сополимеров винилхлорида.

При блочном способе жидкий винилхлорид полимеризуется в стационарных или вращающихся автоклавах в присутствии инициатора, обычно динитрила азодинзomásляной кислоты, а также стабилизаторов. Процесс можно осуществлять как периодическим, так и непрерывным способом. В зависимости от условий полимеризации продукт получается в виде бесцветного прозрачного блока, желтеющего со временем, или в виде порошка.

Блочная полимеризация осложняется трудностью отвода тепла реакции. Процесс протекает ускоренно при конверсии 50%, а затем скорость полимеризации падает. Причина этого явления, называемого *гель-эффектом*, точно не установлена.

Основными промышленными способами в настоящее время являются эмульсионная и суспензионная полимеризация винилхлорида.

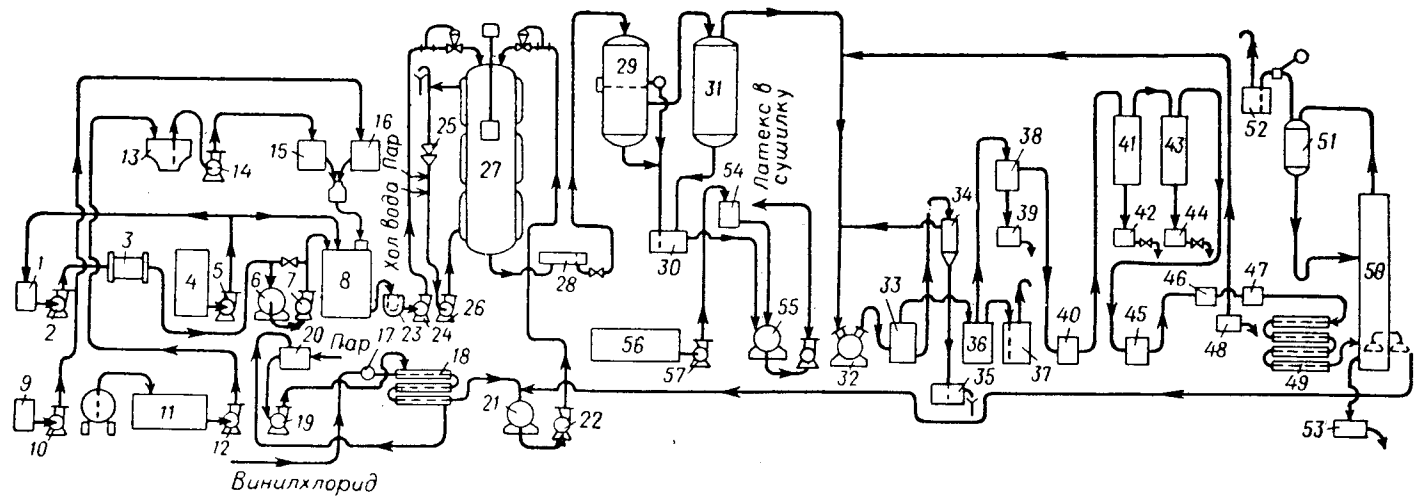
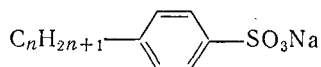


Рис. 23. Технологическая схема производства поливинилхлорида латексным методом:

1—бак для приготовления 25%-ного раствора эмульгатора; 2, 5, 7, 10, 19, 22, 24—центробежный насос; 3—фильтр-пресс; 4—сборник обессоленной воды; 6—сборник 25%-ного раствора эмульгатора; 8—лопастной смеситель; 9—сборник раствора едкого натрия; 11—сборник перекиси водорода; 12, 14—фарфоровый насос; 13—керамический сосуд для перекиси водорода; 15—мерник для перекиси водорода; 16—мерник для раствора едкого натрия; 17—сетчатый фильтр; 18—подогреватель; 20—бак для подогрева циркуляционной воды; 21—емкость для винилхлорида; 22—емкость для винилхлорида; 23—сетчатый фильтр; 24—обратный клапан; 25—циркуляционный насос; 26—автоклав; 27—эмалированный фильтр; 28—дегазатор; 29—барометрический приемник; 30—пенуловитель; 31—водокольцевой насос; 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59—приемник; 34—дегазационная колонна; 35, 37—гидравлический затвор; 36—буфер; 38—абшайдер; 39—приемник; 40—газодувка первой ступени; 41—холодильник; 43—буфер; 45—газодувка второй ступени; 46, 47—маслоотделитель; 48—приемник масла; 49—элементный конденсатор; 50—разделительная колонка; 51—конденсатор; 52—гидравлический затвор; 53—приемник воды; 54—мерник для раствора соды; 55—сборник латекса; 56—сборник раствора соды.

Непрерывный способ эмульсионной полимеризации включает следующие операции: 1) приготовление водной фазы; 2) полимеризация; 3) выделение винилхлорида из латекса; 4) стабилизация латекса; 5) выделение поливинилхлорида из латекса.

В качестве инициатора применяют перекись водорода или персульфат калия и перэфиры угольной кислоты, а эмульгатором является сульфанолатриевая соль алкилбензолсульфокислоты со средним числом углеродных атомов в боковой цепи 12—16:



В бак 1 (рис. 23) заливают обессоленную воду, добавляют эмульгатор, фосфорную кислоту и едкий натр в соотношении (вес. ч.):

Эмульгатор	3000
Вода обессоленная	9000
Фосфорная кислота (58%-ная)	45
Едкий натр (50%-ный)	110—115

Едкий натр и фосфорная кислота образуют фосфорнокислую соль, служащую буфером и поддерживающую рН ~ 7 .

Эмульгатор растворяют при перемешивании в нагретой до 50—60 °С смеси в течение 5 ч. Полученный раствор пропускают через фильтр-пресс 3 и сливают в сборник 6, откуда раствор поступает в смеситель 8. Здесь к раствору прибавляют обессоленную воду. Вся аппаратура для приготовления раствора эмульгатора — гуммированная.

Перекись водорода перекачивают из алюминиевой емкости 11 в керамический сосуд 13, а из него фарфоровым насосом 14 через алюминиевый мерник 15 в смеситель 8. Едкий натр из мерника 16 и фосфорную кислоту из стеклянных бутылей также подают в смеситель 8. Все компоненты перемешивают 15 мин.

Полимеризацию винилхлорида проводят в эмалированном автоклаве 27 емкостью 12—13 м³ под давлением 5—8 кгс/см², при температуре 45—60 °С для получения высоковязкого поливинилхлорида. При получении поливинилхлорида со сниженным молекулярным весом повышают температуру процесса.

Винилхлорид, предварительно подогретый до 10 °С в теплообменнике 18, и водную фазу подают в отдельности в автоклав под избыточным давлением 10—11 кгс/см² в соотношении (л/ч):

Винилхлорид	300—330
Водная фаза	270—330

Конверсия винилхлорида составляет при этом режиме около 92%.

Автоклав снабжен лопастной мешалкой, вращающейся со скоростью 60—65 об/мин, и рубашкой, в которую подается в начале процесса горячая вода для подогрева до температуры реакции и во время полимеризации — холодная. Выходящий из автоклава

латекс контролируется по плотности, которая должна составлять 1,138—1,165 г/см³.

Латекс, содержащий свободный винилхлорид, поступает в дегазатор 29 — вертикальный цилиндрический аппарат емкостью 15 м³, разделенный в середине вогнутым днищем. Верхняя и нижняя половины связаны калачом. Внутри аппарата поддерживается вакуум 550—600 мм рт. ст.

Латекс поступает сверху на распределительную тарелку и стекает на полки, на которых быстро освобождается от винилхлорида, и сливается в барометрический приемник 30. Винилхлорид, пройдя пеноуловитель 31, подается водокольцевым насосом 32 в приемник 33. Здесь отделяется вода, поступающая в дегазационную колонну 34, из которой через гидрозатвор 35 сбрасывается в канализацию.

Винилхлорид из приемника 33 через буфер 36 и абшайдер 38 нагнетается газодувкой 40, а затем после охлаждения газодувкой 45 в конденсатор 49 с водяным охлаждением. Охлажденный до 10—14 °С и частично сконденсированный винилхлорид в смеси с водой поступает в разделительную колонну 50 с рассольным конденсатором 51. В колонне происходит разделение по плотности. Нижний слой — вода подается на очистное устройство, а винилхлорид возвращается в емкость 21.

Стабилизация латекса проводится при выделении полимера сушкой. В качестве стабилизатора применяют 5%-ный раствор соды.

Выделяют поливинилхлорид из латекса в основном двумя способами: а) испарением влаги в распылительной сушилке; б) коагуляцией латекса с последующими промывкой, фильтрованием и сушкой отжатого полимера.

При первом способе применяется распылительная камера емкостью 440 м³ с коническим днищем. Температура воздуха в верхней части камеры поддерживается около 160 °С, при этом температура высыхающего латекса будет не выше 70 °С. Воздух со взвешенным сухим полимером подают в циклон, где оседает основная часть полимера. Более мелкий порошок улавливается рукавными фильтрами. Далее порошок разделяют по величине частиц на центробежном сепараторе. Мелкий и крупный порошок собирают в отдельные бункеры, а затем упаковывают в мешки.

При методе коагуляции нестабилизированный латекс перекачивают в осадитель, в который прибавляют раствор коагулянта — сульфата аммония. К смеси приливают 5%-ный раствор соды для нейтрализации и проводят агломерацию частиц пропусканием острого водяного пара при 100—110 °С в течение 45—60 мин. Затем передавливают сжатым азотом суспензию в сборник 12, куда прибавляют 10%-ный раствор едкого натра для растворения осажденных соединений алюминия. Из сборника суспензия поступает на барабанные вакуум-фультры, на которых производится промывка осадка обессоленной водой и отжим до 60—65%-ной влажности. Влажный полимер формируется на вальцах с рифленным

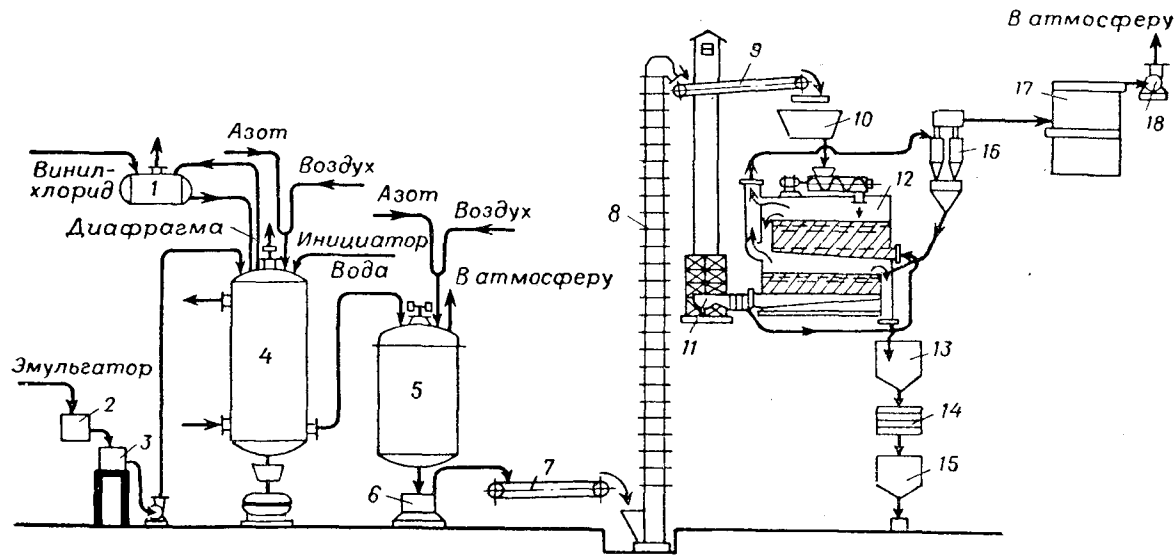


Рис. 24. Технологическая схема производства поливинилхлорида суспензионным методом:
 1—мерник винилхлорида; 2—емкость для растворения эмульгатора; 3—фильтр; 4—реактор; 5—высадитель;
 6—центрифуга; 7, 9— транспортер (ленточный); 8—элеватор; 10—питатель; 11—вентилятор; 12—сушилка; 13, 15—
 бункер для сухого полимера; 14—сито; 16—батарейный циклон; 17—рукавный фильтр; 18—вентилятор.

валком, при этом он вдавливаются внутрь канавок горячим прижимным валком, принимая форму коротких палочек, более удобных для сушки, чем порошок. Затем полимер передают элеватором на ленточную сушилку зонного типа с размерами камеры 30×2 и 25×3 и сушат при средней температуре воздуха 90°C . Высушенный полимер измельчают в дезинтеграторе, сортируют по величине частиц и упаковывают в мешки.

Метод коагуляции обеспечивает большую чистоту полимера сравнительно со способом непосредственной сушки стабилизированного латекса, но вследствие многостадийности применяется реже.

Суспензионная полимеризация проводится периодическим способом и включает следующие основные операции (рис. 24): 1) приготовление реакционной смеси; 2) полимеризация; 3) высаживание; 4) центрифугирование и промывка; 5) сушка и расфасовка; 6) просеивание и расфасовка.

Реактор (полимеризатор) представляет собой стальной цилиндрический автоклав, рассчитанный на рабочее давление 15 кгс/см^2 , изготовлен из легированной стали и снабжен пропеллерной мешалкой (скорость вращения 200 об/мин) и рубашкой, в которую подается горячая вода для подогрева и охлажденная — для снятия тепла полимеризации.

В реактор 4 загружают очищенную воду, раствор стабилизатора (поливинилового спирта, желатины и др.), раствор инициатора (перекись бензоила, динитрил азодиизомасляной кислоты и др.) и после герметизации автоклава — винилхлорид в соотношении (вес. ч.):

Винилхлорид	100
Вода	100—120
Стабилизатор	1—4
Инициатор	0,3—0,8

По окончании загрузки включают мешалку и подогревают реакционную смесь до $45—50^\circ\text{C}$. Теплота полимеризации, составляющая 22 ккал/моль , выделяется неравномерно. Кроме того, отводу тепла мешает отложение слоя полимера на стенках реактора. Поэтому, если теплосъем через рубашку недостаточен, добавляют охлаждающую воду внутрь реактора и снижают избыточное давление частичным выпуском винилхлорида в уловительную систему.

Конец полимеризации определяют по понижению давления, при этом охлаждение прекращают и температура процесса поднимается до $65—90^\circ\text{C}$ за счет экзотермичности процесса и подачи горячей воды в рубашку.

Полимеризат передавливают сжатым воздухом в высадитель 5 — вертикальный цилиндрический аппарат из нержавеющей стали с пропеллерной мешалкой (130 об/мин). Внутри аппарата имеется барботер для подачи острого пара и сжатого воздуха. К полимеризату прибавляют $30—40\%$ -ный раствор едкого натра, с тем чтобы конечная концентрация щелочи составляла $0,001—0,003\%$. Щелоч-

ная обработка продолжается около 2—3 ч при перемешивании и температуре 80—90 °С. При этом разлагаются низкомолекулярные продукты полимеризации и непрореагировавший инициатор. В конце щелочной обработки массу продувают сжатым воздухом, причем удаляется свободный винилхлорид, а температура массы снижается до 67—70 °С.

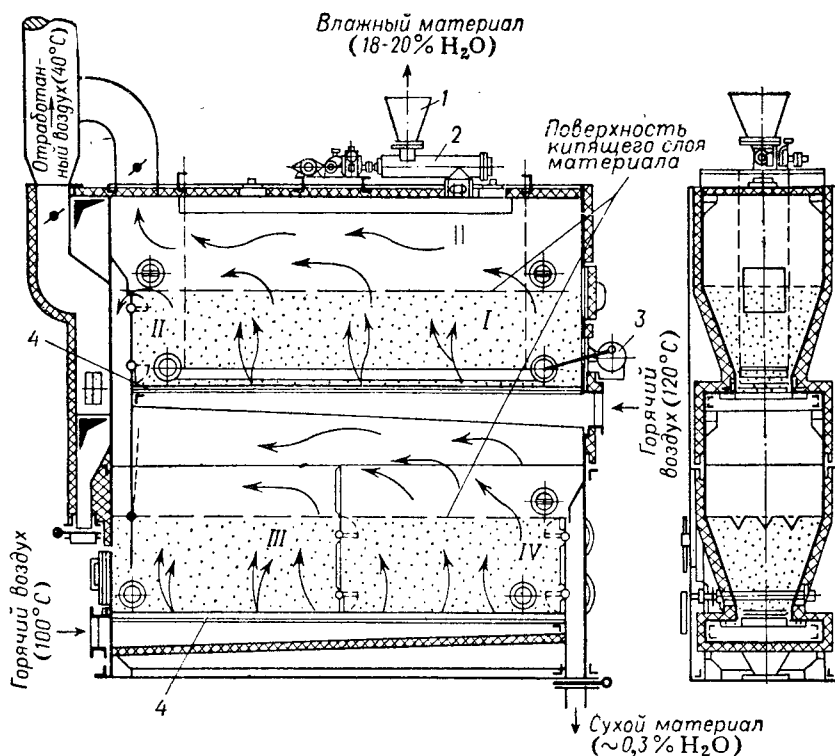


Рис. 25. Агрегат для сушки поливинилхлорида в кипящем слое:

1 — загрузочный бункер; 2 — шнековый питатель; 3 — разрыхляющее устройство; 4 — днища камер с калиброванными отверстиями;

I—IV — зоны с различной температурой: I — 35 °С; II — 37 °С; III — 45 °С; IV — 65 °С.

Из высадителя полимер поступает на центрифугу 6, где отжимается от маточного раствора и промывается очищенной водой. Промытый и отжатый до влажности 15—17% полимер поступает в сушилку 12.

Наиболее эффективной является сушка в кипящем слое (рис. 25) при температуре греющего воздуха 100—120 °С, температура влажного материала составляет 35—65 °С.

Высушенный полимер просеивается на барабанных или плоских эксцентриковых ситах 14 (см. рис. 24) и затаривается.

Выпускаемый в СССР суспензионный поливинилхлорид обозначается буквой «С», а латексный «Л». Основной характеристикой является вязкость 1%-ного раствора полимера в дихлорэтане.

Часто вязкость характеризуется числом Фикентчера K . Соотношение между числом K и относительной вязкостью устанавливается расчетом или по таблице, например, для ПВХ-С1 вязкость 1%-ного раствора в дихлорэтано равен 2,15—2,2 сП и $K = 74—76$, а для ПВХ-С7 эти же величины соответственно равны 1,28—1,45 сП и 47—57.

Большое промышленное значение имеют сополимеры винилхлорида с винилацетатом (винилиты), винилиденхлоридом (саран) и метилметакрилатом.

Свойства поливинилхлорида

Поливинилхлорид представляет собой тонкий белый аморфный порошок, растворимый при нагревании в хлорированных углеводородах. Поливинилхлорид стоек к воздействию кислот и щелочей различных концентраций. Вода, спирт, бензин и многие другие растворители на него не действуют.

Поливинилхлорид трудно воспламеняется, но при нагревании выше 140 °С разлагается с отщеплением HCl и образованием двойных связей, приводящих к частичной сшивке. Разложение поливинилхлорида — процесс сложный, радикального характера, сопровождающийся потемнением полимера. Процесс разложения — автокаталитический, т. е. самоускоряющийся, так как отщепляемый хлористый водород, в свою очередь, ускоряет разложение полимера в присутствии кислорода; поэтому к поливинилхлориду обычно добавляют стабилизаторы.

В качестве стабилизаторов часто применяют соли жирных кислот, меламина, соединения свинца, оловоорганические и эпоксидные соединения.

Пластмассы на основе поливинилхлорида получают путем совмещения с пластификаторами, а также посредством термической пластикации. По первому способу получают гибкие материалы типа *пластиката*, идущие на производство кабельной изоляции, пластикатной пленки, плащей и летней обуви, а по второму — *винипласт* — более жесткий материал, имеющий в основном антикоррозийное и конструкционное назначение.

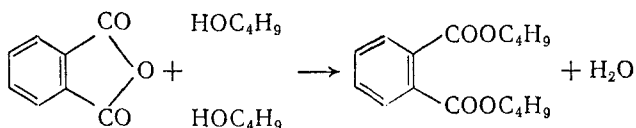
Пластикаты

Пластификаторы

Основными пластификаторами в производстве пластиката являются эфиры фталевой и себациновой кислот, а также полимерные пластификаторы.

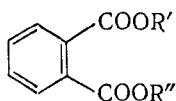
Эфиры фталевой кислоты получают при взаимодействии фталевого ангидрида с соответствующим спиртом в присутствии водоотнимающего вещества — серной кислоты. Например, нередко применяемый дибутилфталат получается при этерификации фтале-

вого ангидрида бутанолом в присутствии серной кислоты по уравнению:



Главный недостаток дибутилфталата — летучесть; поэтому его заменяют фталатами, полученными на основе спиртов C_7 — C_9 . Часто применяется диоктилфталат или смешанные пластификаторы типа ВСФ и ВИСФ.

Пластификатор ВСФ представляет собой эфир смеси нормальных жирных спиртов C_7 — C_9 и фталевой кислоты общей формулы



где R' и R'' — радикалы соответствующих спиртов.

Пластификатор ВИСФ является эфиром высших изомерных спиртов и ортофталевой кислоты.

Эфиры себациновой кислоты также готовят на основе высших спиртов; часто применяется, например, диоктилсебацнат.

Практически полной нелетучестью отличаются полимерные пластификаторы, например насыщенные полиэфиры на основе этиленгликоля и двухосновных кислот: себациновой, адипиновой и др. (полиэтиленгликольсебацнаты, полиэтиленгликольадипинаты и т. д.).

Производство кабельного пластика

В зависимости от марки и назначения пластика различается и применяемое сырье. Основным сырьем служат поливинилхлорид, пластификаторы, стеараты кальция или других металлов, адипинаты и т. д.

В качестве пластификаторов применяют обычно фталаты и себацнаты; чаще пользуются смесью пластификаторов. В зависимости от марки пластика и природы пластификатора последний берут в количестве 25—35 вес. ч. на 100 вес. ч. поливинилхлорида.

Стеарат кальция $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$ — белый, жирный на ощупь порошок. Он получается действием едкого натра на стеариновую кислоту и последующим переводом натриевой соли в кальциевую. Стеарат кальция является смазкой, устраняющей прилипание пластика к аппаратам при получении и переработке в изделия, главным же образом он служит стабилизатором. Отщепляемый поливинилхлоридом хлористый водород — катализатор дальнейшего разложения в присутствии кислорода — поглощается стеаратом кальция:



Стеарат кальция применяется в количестве 2—3 вес. ч. на 100 вес. ч. поливинилхлорида.

Пластикат технического назначения может выпускаться неокрашенным, т. е. желтоватого цвета. Окрашивается пластикат не только с декоративной целью, но и для выделения проводов в сложной электропроводке.

Кабельный пластикат производится двумя способами: шнековым и вальцовым. Более совершенным является шнековый, включающий следующие стадии: 1) подготовка сырья, 2) смешение, 3) экструзия и гранулирование пластиката (рис. 26).

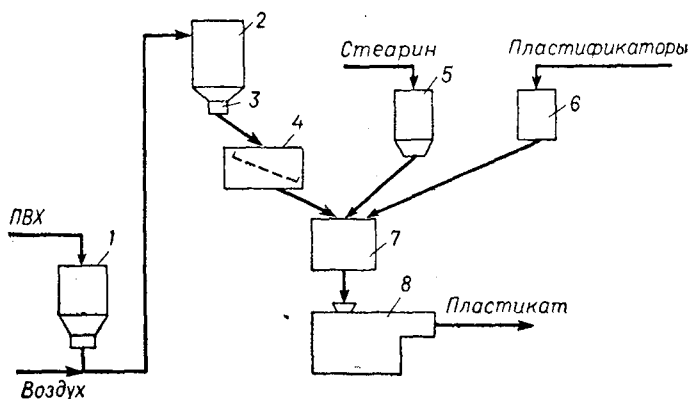


Рис. 26. Схема производства кабельного пластиката:
1 — хранилище ПВХ; 2 — бункер-циклон; 3 — питатель; 4 — сито; 5 — бункер; 6 — мерник; 7 — смеситель; 8 — экструдер.

Подготовка поливинилхлорида заключается в его просеивании. Сход с сита (крупная фракция) применяется как для изготовления подошвенного пластиката, так и для других, менее ответственных назначений.

Для приготовления поливинилхлоридных композиций удобны вихревые смесители (рис. 27). В центре смесителя вращается конус 5 с приваренными лопастями. Порошкообразный материал, попадая внутрь смесителя, также начинает вращаться. На крышке аппарата свободно подвешены две пары лопастей 3, которые приобретают вращательное движение от материала, но с меньшей скоростью, тем более что срабатывает тормозное приспособление 2 на крышке аппарата. Разность скоростей лопастей и материала обеспечивает хорошее перемешивание. Часть материала циркулирует через окна конуса. Перемешанный порошок выгружается через патрубок в днище смесителя. Материал, осевший на днище, снимается скребком, насаженным на приводной вал барабана.

Широкое применение нашли также двухстадийные смесители. Они состоят из двух емкостей, расположенных ступенчато. Верхняя обогревается горячим маслом, и в ней происходит смешение поливинилхлоридных композиций при нагревании. В нижней емкости происходит смешение при охлаждении.

Из смесителя порошкообразная масса передается пневмотранспортом в бункер, расположенный над загрузочной воронкой шнековой машины. Загрузочная воронка, снабженная мешалкой, во избежание прилипания композиции к стенкам, охлаждается водой. Из воронки порошок подается внутрь шнековой машины. Целесообразно применять двухшнековую машину, так как она обеспечивает лучшую гомогенизацию, чем одношнековая. Шнеки вращаются в разные стороны, что способствует хорошему перемешиванию массы.

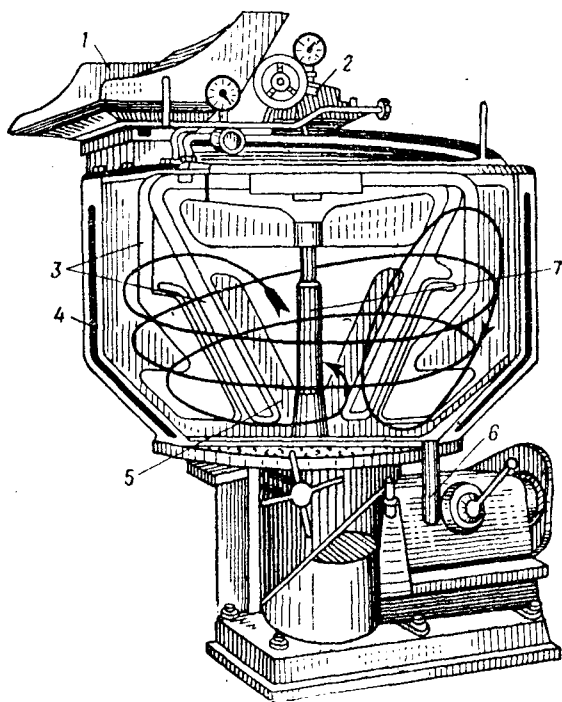


Рис. 27. Центробежный (вихревой) смеситель для порошков и паст:

1—загрузочный бункер; 2—тормозное устройство для регулирования скорости вращения свободных лопастей; 3—свободные лопасти; 4—корпус (с рубашкой); 5—приводной конус с лопастями; 6—привод лопастей 3; 7—вал лопастей 3.

Цилиндр шнековой машины снабжен электрообогревом, разделенным на несколько зон. Температура повышается с 95°C в первой зоне до $140\text{--}145^{\circ}\text{C}$ в последней. Температура зон регулируется электрическими терморегуляторами с термoeлементом.

Внутри цилиндра композиция уплотняется, пластицируется и гомогенируется. Масса проталкивается к головке шнековой машины. Внутри головки расположена решетка, через которую пластикатная масса продавливается в виде прутков, поступающих затем на гранулирование; последнее осуществляется во вращающемся наклонном барабане с ножом, разрезающим прутки на гранулы.

Гранулы охлаждаются воздухом, продуваемым через кожух барабана. Размеры гранул регулируются вариатором, вращающим вал с закрепленным ножом.

Гранулированный пластикат пересылается на кабельные заводы, где пластикатная облицовка наносится на медные жилы. Этот процесс проводится в шнек-машине специальной конструкции.

Применение пластиката в качестве кабельной изоляции экономит свинец и резину, так как заменяет электроизоляционную резиновую и свинцовую оболочки (последняя защищает резиновую изоляцию от механических повреждений). Кроме того, экономится применяемая обычно для оплетки ткань и упрощается процесс получения кабеля.

Свойства кабельного пластиката

Плотность, г/см ³	1,35
Температура разложения, °С	170—180
Прочность при растяжении, кгс/см ²	90
Относительное удлинение при разрыве, %	100—200
Твердость по Шору при 20 °С, кгс/мм ²	72
Морозостойкость (двукратное изгибание на 180° и проглаживание не должно дать трещин), °С	до —50
Стойкость к старению в везерометре при 70 °С, ч	1000
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см	1 · 10 ¹³

Пластикатная пленка

Для изготовления пластикатной пленки применяется то же сырье, что и для кабельного пластиката, т. е. поливинилхлорид, фталаты и стеарат кальция, но рецептура для пленки отличается повышенным содержанием пластификаторов (45—60 вес. ч. на 100 вес. ч. поливинилхлорида).

Получается пластикатная пленка вальцово-каландровым и шнековым способами.

При обоих способах первой операцией является смешение поливинилхлорида с пластификатором и смазкой, проводимое в наклонном мешателе или в двухлопастном смесителе.

По вальцовому способу полученная смесь поступает затем на вальцы. Процесс вальцевания пленки в основном аналогичен вальцеванию кабельного пластиката и ведется на сдвоенных или строенных вальцах. На первых вальцах происходит завальцовка, она продолжается на вторых вальцах и заканчивается на третьих.

По окончании вальцевания пластикатные листы скатываются в рулон, который подается на каландр. Цель каландрования — получение гладкой пластикатной пленки определенной толщины и ширины.

Каландр имеет три или четыре пустотелых валька (рис. 28), снабженных приспособлениями для обогрева и охлаждения. Вальки вращаются в подшипниках, размещенных в чугунной станине. Подшипники среднего валька закреплены неподвижно, а подшипники

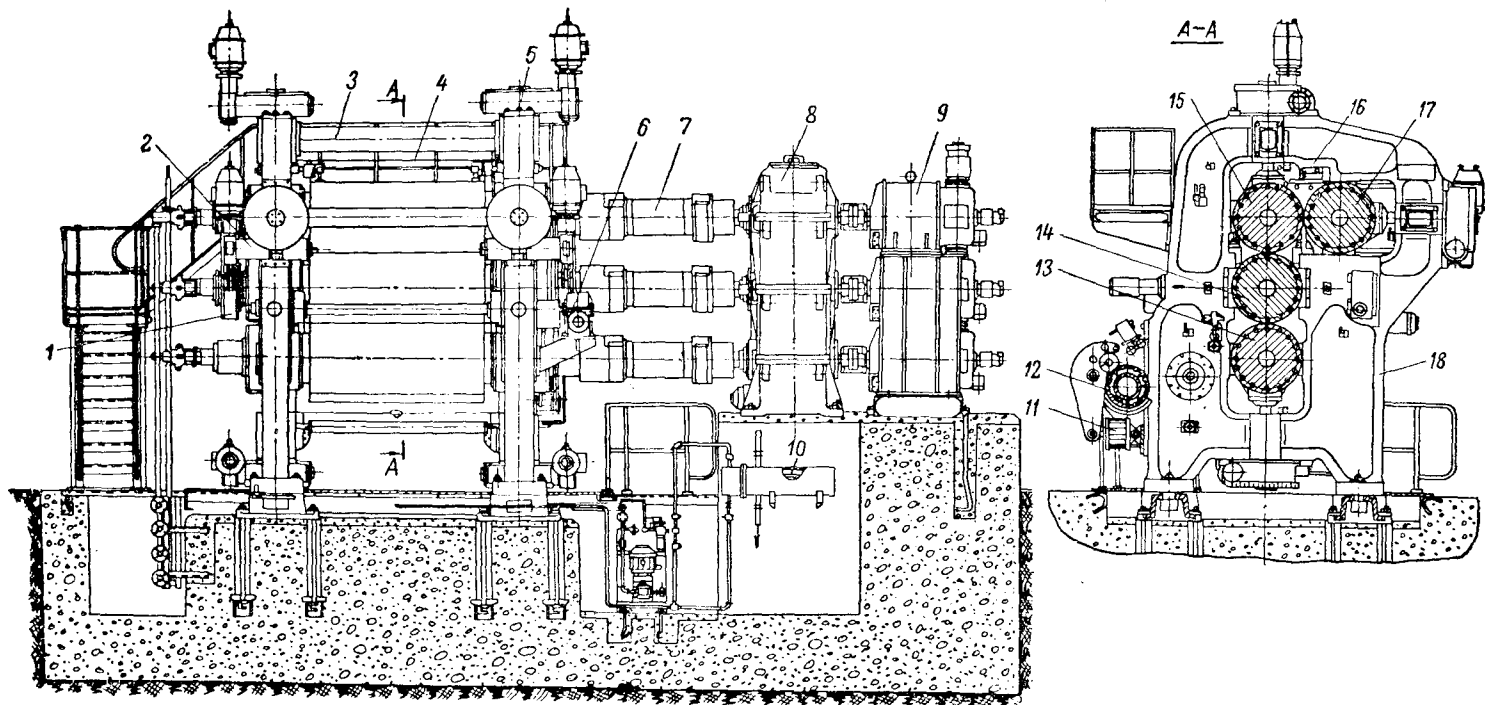


Рис. 28. Четырехвалковый каландр для производства поливинилхлоридной пленки:

1 — механизм для выбора люфтов в подшипниках; 2 — гидроцилиндр; 3 — траверса; 4 — предохранительное устройство; 5 — механизм для регулирования зазора; 6 — устройство для перекрещивания валика; 7 — шпindel; 8 — блок-редуктор; 9 — электродвигатель; 10 — автоматическая станция; 11 — охлаждающее устройство; 12 — барабан; 13—15, 17 — валики; 16 — питатель; 18 — станция.

верхнего и нижнего валков могут перемещаться по вертикали посредством регулирующих винтов. При этом меняется зазор между валками, что позволяет регулировать толщину пропускаемой пленки.

Температуру валков при каландровании пластикатной пленки поддерживают в следующих пределах: верхний валок 125 ± 5 , средний 135 ± 5 и нижний 145 ± 5 °С.

Перед началом каландрования валки прогревают паром до требуемой температуры. Затем каландр включают на минимальную скорость, при которой начинается загрузка материала. Ширина пленки определяется расстоянием между ножами на нижнем валке каландра и может быть изменена перестановкой ножей.

Толщина пленки контролируется при помощи прибора, содержащего радиоактивный излучатель. Последний помещается с одной стороны пленки, а детектор излучения — с другой. Величина поглощения излучения пропорциональна толщине пленки, и ее можно определить, пользуясь заранее составленным графиком. Толщина пленки должна колебаться в пределах, установленных техническими требованиями. Для этого помимо правильно установленного зазора требуется точное соблюдение температурного режима. Для измерения температуры процесса применяют термопары с самопишущими приборами. Когда толщина и ширина пленки отрегулированы, каландр переключают на рабочую скорость, которая устанавливается практически в зависимости от типа материала. Под рабочей скоростью каландра понимается скорость выхода материала из зазора. Ее можно измерить или вычислить по окружной скорости валков. Пластикатная пленка, сходящая с нижнего валка каландра, поступает на охлаждаемый водой валок и по охлаждении наматывается в рулоны.

Шнековый способ получения пластикатной пленки заключается в том, что смесь компонентов из смесителя передается на шнек-машину, на которой производится экструзия пластикатной пленки аналогично получению полиэтиленовой пленки. Применяют шнек-машины с плоской и круглой шелевой головкой. В первом случае пленка получается методом прямой экструзии, во втором — методом раздувания.

Текстовинит

На основе поливинилхлорида получают рулонный материал текстовинит (шпретированная ткань), который применяется как обивочный материал или для одежды.

Производство шпретированной ткани заключается в следующем. Вначале замешиванием латексного поливинилхлорида небольшой вязкости с дибутилфталатом в эмалированном котле с мешалкой и паровой рубашкой готовят пасту. Замешивание («варка») производится при температуре около 160 °С. По растворении всего полимера в дибутилфталате раствор замешивают

вают в двухлопастном смесителе с более вязким поливинилхлоридом.

В смесь добавляют краситель, затертый предварительно на краскотерке с дибутилфталатом в пасту. Перемешивание заканчивается по получению однородной и равномерно окрашенной смеси. Для большей гомогенизации пасту несколько раз пропускают через краскотерку. Нанесение и закрепление (желатинизация) пасты на ткани производится на шпредиинг-установке, которая состоит из 1) узла шпредиования, 2) термокамеры, 3) тиснильного каландра и приемного устройства.

Узел шпредиования состоит из барабана, обтянутого слоем резины, и разравнивающего ножа — ракля. Ракля может подниматься и опускаться для регулирования толщины наносимого слоя пасты.

Конец ткани заправляется под раклю, и на нее наносится слой пасты. Затем ткань поступает в горизонтальную термокамеру с электрообогревом. Во время движения ткани по камере происходит желатинизация при 180 °С. Если наносится несколько слоев пасты, то первые слои прогреваются при 120, а последний при 180 °С. Помимо желатинизации в камере происходит испарение некоторой части дибутилфталата, причем пары отсасываются вентилятором.

При выходе из термокамеры ткань поступает на каландр для тиснения. Тиснильный каландр состоит из двух стальных валков, причем на нижнем валке выгравирован рисунок, наносимый на ткань.

Для повышения четкости рисунка и получения более блестящей поверхности верхний валок обычно обогревают.

После каландра шпредиованная ткань огибает охлаждающий валок, свертывается в рулон и поступает на упаковку.

Поливинилхлоридный пенопласт

Поливинилхлоридный пенопласт производится аналогично полистирольному. Вначале смешивают латексный поливинилхлорид с метилметакрилатом и порофорами, например по следующей рецептуре (вес. ч.):

Поливинилхлорид	100
Метилметакрилат	20—25
Порофор N	0,2
Карбонат аммония	10
Бикарбонат натрия	8

Смешение продолжается 18—24 ч, после чего композицию пресуют и вспенивают. Вместо прессования часто используется метод экструзии.

Пенополивинилхлорид выпускается в виде твердого, эластичного и полужесткого продукта. Жесткий пенополивинилхлорид применяется как теплоизоляционный материал и для изготовления

поплавок. Эластичный пенопласт используется как амортизационный материал, а полужесткий — для изготовления полировальных кругов.

Винипласт

При получении винипласта к поливинилхлориду во избежание его разложения при термической пластикации добавляют стабилизаторы высокой эффективности (свинцовый глет или карбонат свинца); нередко дополнительно вводят меламин и стеарат кальция. Крупные недостатки свинцовых соединений — ядовитость и дефицитность. Кроме полимера и стабилизатора вводят также смазку (трансформаторное масло и др.). Установлено, что смазка препятствует разложению полимера и облегчает процесс вальцевания и прессования.

Винипласт выпускается в виде пленок и листов различной толщины (от 0,3 до 1 мм для пленок и от 2 до 20 мм для листов), труб, стержней и сварочных прутков.

Изготавливают винипласт по следующим рецептурам (вес. ч.):

	Марка А	Марка Б
Поливинилхлорид	100	100
Меламин	2	—
Свинцовый глет	—	1
Трансформаторное масло	2	0,2
Стеарин	1	—
Стеарат кальция	—	2

Пленочный винипласт

Процесс производства винипласта вальцовым способом состоит из 1) подготовки сырья, 2) смешения, 3) вальцевания и 4) каландрования.

При подготовке сырья полимер просеивается (если это требуется) на бурате или центрофугале, а стеарин или стеарат кальция протираются через сито. Иногда предварительно готовят стабилизирующую смесь путем затирания стабилизатора со смазкой. Затем все компоненты в течение 1 ч смешивают в смесителе (без обогрева).

Можно применять двухлопастные или шнековые смесители легкого типа, так как перемешивание порошкообразного материала не создает значительной нагрузки на аппарат. Из смесителя порошок поступает на вальцы.

Для пластикации применяются вальцы такой же конструкции, как и для вальцевания пластика.

Процесс вальцевания может проводиться на одних, двух спаренных или на трех вальцах. При спаренной системе на первых вальцах проводится завальцовка, на вторых довальцовка; при строенной системе на первых вальцах происходит завальцовка свежего полуфабриката, на вторых — завальцовка отходов, а на

третьих — смешение свежего полуфабриката с отходами и окончательное вальцевание.

Процесс вальцевания ведется при 150—160 °С. При этом происходит пластикация полимера (т. е. его частицы под влиянием тепла и давления слипаются в сплошную массу), а также гомогенное перемешивание и ориентация молекул полимера в направлении вращения валков.

Повышение температуры вальцевания вызывает усиленное разложение полимера; однако вредна также и пониженная температура (ниже 160 °С), так как при этом вальцевание замедляется.

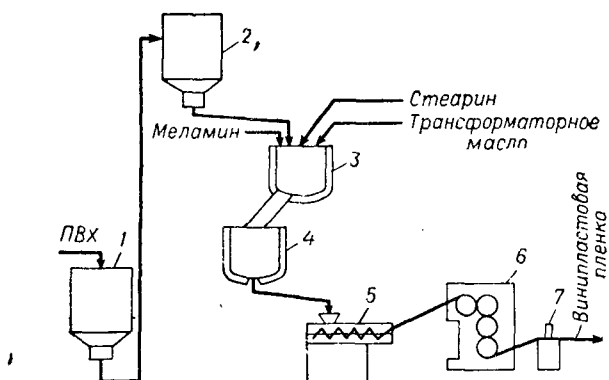


Рис. 29. Схема производства винилпластовой пленки литейным способом:

1 — хранилище ПВХ; 2 — бункер-циклон; 3, 4 — двустадийный смеситель; 5 — экструдер; 6 — каландр; 7 — резательное устройство.

Удлинение же процесса при повышенной вязкости сопровождается «перетиранием» молекул полимера, их деструкцией и получением винилпласта с пониженными механическими свойствами. Зазор между валками 0,5—1 мм; для лучшего перемешивания при вальцевании листы периодически подрезают. Окончательно свальцованная масса снимается с валка в виде листа неправильной формы, свернутого в рулон, который затем поступает на каландрование.

Цель каландрования — получение пленки винилпласта определенной толщины и ширины. Кроме того, происходит уплотнение пленки (вследствие удаления воздуха), а также ориентация молекул в направлении каландрования. Поэтому физические свойства пленки в продольном и поперечном направлении различны, например, относительное удлинение вдоль цепей полимера в несколько раз превышает относительное удлинение поперек цепей.

Каландры применяются трехвалковые и чаще четырехвалковые, имеющие такую же конструкцию, как и для получения пленочного пластика. Свальцованный материал подается на загрузочную плиту каландра и отсюда затягивается между верхним и средним валками, затем проходит между средним и нижним валками и, обогнув последний, поступает на охлаждающий валок, а затем на

приемное устройство. Температура верхнего валка 155—160, среднего 160—165 и нижнего 165—170°C. Зазор между верхним и средним валками на 0,05 мм больше, чем между средним и нижним, что обеспечивает требуемый запас массы в нижнем зазоре. Толщина пленки в среднем около 1 мм, при большей толщине труднее освободиться от воздушных пузырей в пленке.

На приемном устройстве пленка свертывается в рулоны или нарезается на листы определенной длины гильотинными ножами.

Контроль процесса каландрования осуществляется по внешнему виду пленки, толщине и эластичности образца. Не должно быть воздушных пузырей и посторонних включений. Допуски на колебание толщины пленки составляют в среднем около 10%, т. е. для пленки толщиной ~1 мм отклонение по толщине должно быть не более 0,1 мм. Эластичность пленки определяется изгибанием ее на 180° в разные стороны.

При шнековом способе производства винипластовой пленки (рис. 29) стабилизированный поливинилхлорид смешивается с трансформаторным маслом, стеарином и меламином в смесителе, после чего поступает на шнек-машину с плоской щелевой головкой. Экструзию пленки проводят при температуре массы на выходе 175—180°C. Выходящая из шнек-машины пленка охлаждается на валке, на котором происходит также обрезка кромок. Затем пленка поступает на приемное приспособление, где разрезается на отдельные листы, поступающие затем на прессование по обычному методу.

Применяются также шнеково-каландровые агрегаты, состоящие из бункера-смесителя, в котором происходит грубое смешение стабилизированного поливинилхлорида с обрезками винипласта, двухшнекового экструдера и каландра, на котором осуществляется прокатка и охлаждение пленки, после чего она поступает на приемное устройство. Этот технологический способ — наиболее прогрессивный.

Пленочный винипласт применяется для изготовления винипластовых листов, сепараторов, в электролизных ваннах и для футеровки химической аппаратуры.

Листовой винипласт. Грубы и стержни

Листовой винипласт прессуется из нескольких слоев пленочного винипласта на этажном прессе (рис. 30).

Вначале набирается пакет из винипластовых пленок. (Следует учесть, что толщина отпрессованного листа на 10—15% меньше общей толщины взятых пленок вследствие уплотнения при прессовании и растекания винипласта.) С обеих сторон пакета укладывают прокладочные пластины, затем амортизирующие прокладки и подкладочные листы (рис. 31). Прокладочные пластины изготовлены из нержавеющей стали, никелированной латуни или из дюралюминия толщиной 1—1,5 мм. Для получения гладкой поверхности винипластовых листов поверхность пластин должна быть полированной.

При прессовании винипласта происходит частичное разложение поливинилхлорида с отщеплением HCl , который корродирует поверхность пластин, вызывая образование налета; перед каждой запрессовкой его следует удалять.

Амортизирующие прокладки набираются из асбестовой бумаги или пресс-шпана; толщина прокладки 3—5 мм. Эти прокладки устраняют местные перегревы винипласта и способствуют более плотному прилеганию прокладочных пластин к поверхности винипласта. Прокладочные листы — стальные, толщиной 1—1,5 мм.

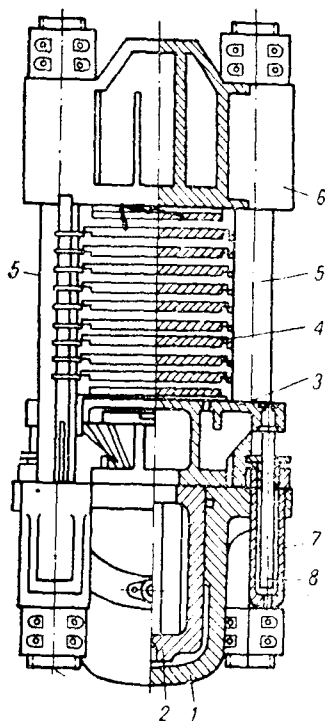


Рис. 30. Плиточный этажный гидравлический пресс: 1 — рабочий цилиндр; 2 — рабочий плунжер; 3 — подвижной стол; 4 — плиты; 5 — колонны; 6 — архитрав; 7, 8 — вспомогательный цилиндр.

После загрузки пакетов между плитами и включения обогрева (перегретой водой при давлении 10 кгс/см^2) смыкают плиты пресса. В течение первых 8—10 мин нагревание ведут при температуре отходящей из плит воды $80\text{--}120^\circ\text{C}$, постепенно повышая давление до $15\text{--}100 \text{ кгс/см}^2$ в зависимости от вязкости поливинилхлорида и толщины получаемого листа. Затем винипласт прессуют при том же давлении, но при повышении температуры отходящей из плит воды до $170\text{--}175^\circ\text{C}$.

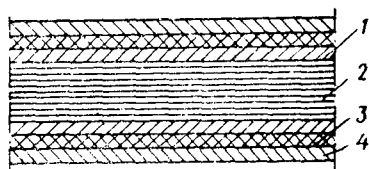


Рис. 31. Схема сборки пакета винипластовых пленок:

1 — амортизирующая прокладка; 2 — набор пленок; 3 — прокладочная пластина; 4 — подкладочная пластина.

Для равномерного обогрева направление греющей воды в течение процесса прессования изменяется 2—3 раза. Прессование при $170\text{--}175^\circ\text{C}$ продолжается 30—40 мин, после чего плиты переключают на охлаждение; заканчивают прессование при температуре отходящей от плиты воды 50°C .

Листы винипласта толщиной до 10 мм можно получать методом экструзии на шнек-машинах с плоской щелевой головкой.

Применение и свойства винипласта

Винипласт применяется для футеровок по металлу, дереву и бетону. Футеровка может производиться тремя способами.

1. Пленочный винипласт приклеивается к внутренней поверхности аппарата перхлорвиниловым клеем. Недостаток этого способа — относительно низкая химическая и механическая стойкость пленки. Агрессивные жидкости могут диффундировать в тонкий слой винипласта.

2. Из винипластовых листов толщиной 2—8 мм отдельно сваривается вкладыш, который затем вставляется в сосуд, так что между ними образуется зазор в 1—3 мм. Зазор заливают цементным раствором.

3. Изготавливают решетчатый каркас из дерева, стали или других материалов. Внутрь каркаса вставляют винипластовый сосуд, но так, чтобы между винипластом и обрешеткой образовался зазор в 40—60 мм. Крепление винипласта к обрешетке осуществляют привариванием сосуда к накладкам винипласта, привинченным к обрешетке.

При изготовлении сепараторов пленку толщиной около 0,5 мм сначала перфорируют (пробивают отверстия). Для этого пленка протягивается валками по обогреваемому столу к вырубному штампу, пробивающему отверстия. После перфорации проводится гофрирование на каландре или на прессе. Гофрировальный каландр состоит из двух стальных полых валков, расположенных один над другим и обогреваемых изнутри паром, горячей водой или электричеством. На поверхности валков расположены кольцевые канавки, причем ребро одного валка входит в канавку другого.

Гофрировальный пресс представляет собой механический эксцентриковый пресс, на котором гофрируются предварительно нарезанные планшеты из пленки. Нарезка сепараторов по формату производится на гильотине.

Перфорация и обрезка по формату дают 60—70% отходов от массы каландрованной пленки. Эти отходы добавляются при вальцевании к свежей композиции.

При спекании частиц поливинилхлорида на металлической транспортной ленте, снабженной электрообогревом, получается пористая пленка, которая, если нужно, подвергается дополнительной обработке жидким стеклом для регулирования размеров пор; такая пленка используется для изготовления мипластовых сепараторов, применяемых для разделения аккумуляторных пластин.

Свойства винипласта

Плотность, г/см ³	1,38—1,4
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	400—600
при изгибе	900—1200
при сжатии	800—1600
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	70—160
Относительное удлинение при разрыве, %	10—25
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	13—16
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65—70

Винилиты

— Совместная полимеризация винилхлорида и винилацетата устраняет основные недостатки этих полимеров — низкую теплостойкость поливинилацетата и недостаточную пластичность поливинилхлорида.

Сополимеры винилхлорида и винилацетата, называемые часто винилитами, достаточно теплостойки, механически прочны, эластичны, водостойки, химически устойчивы и благодаря высокой пластичности (даже без пластификатора) легко перерабатываются в изделия прессованием и литьем под давлением.

Чаще всего применяется соотношение винилхлорида к винилацетату 87:13. Сополимеризация проводится так же, как и полимеризация винилхлорида, — эмульсионным способом и в аналогичной аппаратуре.

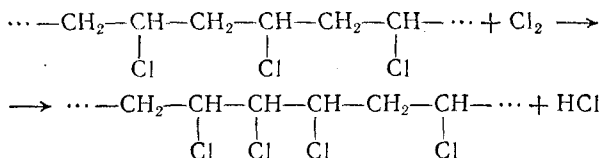
Основное применение винилиты получили для изготовления высококачественных бесшеллачных граммофонных пластинок, для изоляции проводов, а также изготовления лаков и синтетических волокон.

Перхлорвинил

Перхлорвинил является продуктом хлорирования поливинилхлорида. Для получения перхлорвинила поливинилхлорид растворяют в хлорбензоле или в тетрахлорэтаноле и через раствор пропускают хлор при нагревании до 100°C. Хлорирование хлорбензольного раствора продолжается 7—9 ч, а тетрахлорэтанового 24—40 ч. По окончании хлорирования для удаления свободного хлора и хлористого водорода раствор продувают инертным газом. Для получения концентрата раствор выпаривают под вакуумом до 40—50%-ной концентрации. Однако чаще получают сухой полимер, который высаждают из раствора действием метанола или форсуночным распылением в горячую воду (в зависимости от характера растворителя).

При высаждении в органическом растворителе перхлорвинил содержит меньше низкомолекулярных примесей, так как они не высаждаются из растворителя. После высаждения следуют центрифугирование и сушка, например в барабанной вакуум-сушилке при 70°C.

Хлорирование поливинилхлорида, по-видимому, протекает по следующей схеме:



т. е. в среднем каждая третья метиленовая группа обменивает водород на хлор с выделением хлористого водорода. Такой состав

соответствует содержанию в полимере ~64% хлора, тогда как в поливинилхлориде теоретически содержится 56% хлора.

По растворимости, адгезии и эластичности перхлорвинил значительно превосходит поливинилхлорид. Перхлорвинил растворим не только в дихлорэтано и других хлорированных углеводородах, которые растворяют поливинилхлорид, но и в таком распространенном растворителе, как ацетон. Растворы перхлорвинила являются хорошими клеями для поливинилхлоридных пластиков и применяются в качестве антикоррозионных лаков.

Перхлорвиниловые краски можно применять для наружной окраски зданий даже зимой. Кроме того, на основе перхлорвинила изготавливают электроизоляционные и упаковочные пленки и синтетические волокна. Перхлорвиниловые волокна применяются для изготовления ковровых изделий, нижнего белья, рыболовных сетей, фильтровальных тканей, спецодежды и т. д.

Однако термостабильность перхлорвинила несколько ниже, чем поливинилхлорида.

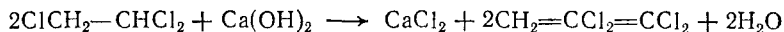
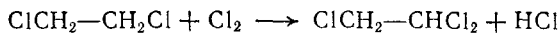
Перхлорвинил должен удовлетворять следующим требованиям:

Содержание свободного хлора, %	61—62
Влажность, %	0,5
Температура разложения, °С	140—145
Растворимость в дихлорэтано	Полная
Свободная кислотность (по HCl)	Отсутствует

Винилиденхлорид и его полимеры

Винилиденхлорид — бесцветная жидкость с характерным запахом, кипящая при 31,7 и замерзающая при $-122,1^{\circ}\text{C}$.

Получается винилиденхлорид обычно следующим образом:



т. е. вначале хлорируется этилен; полученный дихлорэтан переводится в трихлорэтан, а последний обрабатывается водной гидроксидом кальция при нагревании до 90°C или подвергается пиролизу.

Винилиденхлорид быстро полимеризуется на свету и медленнее при нагревании. Обычным инициатором является перекись бензоила, хотя фотополимеризация протекает быстро и без инициатора.

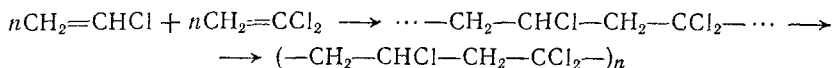
Плотность полимера $1,875 \text{ г/см}^3$, температура размягчения $185-200$, а разложения $210-225^{\circ}\text{C}$ (при разложении отщепляется хлористый водород).

Поливинилиденхлорид нерастворим в органических растворителях, негорюч, кислото- и щелочестоек.

Высокоплавкость полимера и близость температуры размягчения к температуре разложения весьма затрудняет его переработку

в изделия. Поэтому часто применяют сополимеры винилиденхлорида с другими мономерами, например винилхлоридом.

Сополимеризация винилхлорида и винилиденхлорида обычно проводится при 45°C в присутствии 0,5% перекиси бензоила. При этих условиях скорость полимеризации винилиденхлорида несколько выше, поэтому в процессе полимеризации реакционная смесь обогащается винилхлоридом и продукт получается неоднородным. Процесс сополимеризации при равном количестве молекул обоих компонентов можно приближенно (не учитывая различия в скорости полимеризации) представить схемой:



Скорость сополимеризации в данном случае значительно меньше, чем скорость полимеризации компонентов в отдельности.

Сополимеры винилиденхлорида в тем большей степени сохраняют склонность к кристаллизации, чем больше в полимере винилиденхлорида; это, однако, не относится к сополимеру, содержащему менее 70% винилиденхлорида.

Изменяя соотношение винил- и винилиденхлорида, можно получать сополимеры с различной температурой размягчения и различной вязкостью растворов. Эти сополимеры отличаются высокой кислото- и щелочестойкостью, а также исключительной водостойкостью. Сополимеры легче растворяются и менее высокоплавки, чем поливинилиденхлорид, поэтому их значительно легче перерабатывать в изделия.

Сополимеры винилиденхлорида и винилхлорида перерабатывают в изделия экструзией, литьем под давлением, сваркой, штамповкой и другими методами. Из них изготавливают химически стойкие трубы, клапаны, стержни, а также волокна, из которых сплетают фильтровальные химически устойчивые ткани, материалы для обивки мебели, сети и другие рыболовные принадлежности, водостойкие тросы и канаты.

Из производимых за рубежом сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида наиболее распространен *саран*.

Свойства сарана

Плотность, г/см ³	1,6—1,75
Прочность при растяжении, кгс/см ²	
неориентированный материал	400
ориентированный материал	4000
Относительное удлинение при разрыве, %	1000—1100
Температура размягчения, °С	95—165
Удельная теплоемкость, ккал/(кг·°С)	0,316
Теплопроводность, кал/(см·с·°С)	2,2·10 ⁻⁴
Водопоглощение за 24 ч, %	0,0

Низковязкие полимеры, растворимые в дихлорэтано, хлорбензоле и этилацетате, обладают высокой адгезией и пригодны для изготовления лаков, дающих химически стойкие пленки.

ФТОРОПЛАСТЫ (ФТОРЛОНЫ)

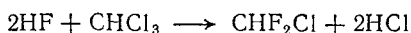
Общие сведения о фторопластах

Фтор, как известно, является активнейшим элементом, образующим прочные соединения с другими элементами. Весьма высокая прочность связи фтора с углеродом определяет высокую термическую и химическую стойкость полимеров на основе фторпроизводных этилена. Широкое практическое применение получили политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен.

Политетрафторэтилен

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) получают полимеризацией тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, представляющего собой бесцветный газ с т. кип. $-76,3$, т. пл. $-148,5^\circ\text{C}$, критической температурой $33,3^\circ\text{C}$, критическим давлением $37,8$ кгс/см². При нагревании до 200°C и выше тетрафторэтилен может разлагаться на углерод и тетрафторметан.

Тetraфторэтилен получают взаимодействием фтористого водорода и хлороформа по схеме:



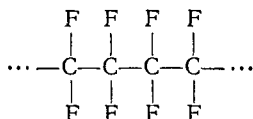
Полученный дифторхлорметан подвергают пиролизу при 700°C с отщеплением HCl и образованием тетрафторэтилена:



Полимеризация тетрафторэтилена может протекать весьма бурно, даже со взрывом. Теплота полимеризации $25\,000$ кал/моль; чтобы предотвратить разложение мономера, полимеризацию проводят с интенсивным отводом тепла.

Полимеризация протекает при повышенном давлении в автоклаве, футерованном нержавеющей сталью и снабженном рубашкой для обогрева и охлаждения, а также мешалкой. Применяются инициаторы перекисного типа — персульфаты аммония, натрия или калия, перекись водорода и органические перекиси. Процесс идет в присутствии воды.

Политетрафторэтилен имеет линейную структуру



и кристаллический. При нагревании до 327°C кристаллическая фаза плавится и полимер переходит в аморфное состояние. При охлаждении снова появляется кристаллическая фаза, причем происходит значительная усадка и плотность полимера повышается с $1,83$ до $2,1-2,3$.

Соотношение кристаллической и аморфной фаз у охлажденного полимера зависит от скорости охлаждения. Медленное охлаждение

приводит к повышенной кристалличности, вплоть до потери эластичности, а быстрое охлаждение с 327 до 250 °С — к закалке, т. е. ниже 250 °С полимер прочно сохраняет свою структуру с пониженной кристалличностью. Практически закалка осуществляется, например, быстрым охлаждением нагретого до 360—380 °С полимера в холодной воде. Однако закалка толстостенных изделий очень затруднительна, так как из-за плохой теплопроводности полимера средние слои охлаждаются медленно и дают, вследствие повышенной кристалличности, значительную усадку. Поэтому возникают значительные напряжения между крайними и средними слоями образца, которые могут привести к их растрескиванию или короблению. Согласно литературным данным, можно закалять изделия толщиной 5—6 мм, а в редких случаях — даже свыше 10 мм.

Температура стеклования аморфной фазы 120 °С, однако эластичность сохраняется и при температурах, близких к абсолютному нулю. Следовательно, политетрафторэтилен может применяться практически в пределах от +250 до —200 °С. Выше 400 °С политетрафторэтилен разлагается с частичным получением тетрафторэтилена.

Совершенно исключительной является химическая стойкость политетрафторэтилена, превосходящая стойкость всех других синтетических материалов, специальных сплавов, антикоррозионной керамики и даже благородных металлов — золота и платины. Все рабавленные и крепкие кислоты, в том числе царская водка, расплавленные щелочи и сильнейшие окислители не действуют на политетрафторэтилен даже при высоких температурах. Только расплавленные щелочные металлы, трехфтористый хлор и фтор оказывают некоторое действие, заметное лишь при высокой температуре. Полимер нерастворим и даже не набухает ни в одном из известных растворителей или пластификаторов за исключением фторированного керосина.

Переработка и применение политетрафторэтилена. Политетрафторэтилен не переходит в вязкотекучее состояние до температуры термического распада, близкой к 450 °С. Практическая неплавкость и нерастворимость политетрафторэтилена затрудняют его переработку в изделия. Поэтому методы получения из него изделий специфичны.

Исходный полимер представляет собой рыхлый волокнистый порошок с насыпной плотностью 0,40—0,45 г/см³, обладающий способностью размягчаться и спекаться около 360—380 °С. Непосредственное прессование изделий сложной конфигурации весьма затруднительно, так как в процессе прессования могут происходить структурные изменения, приводящие к короблению и растрескиванию изделий. Поэтому для изделий сложной конфигурации (ступенчатые и конические втулки с углублениями и выступами) применяются специальные методы прессования. Обычный метод переработки политетрафторэтилена в изделия состоит из 1) подготовки порошка к таблетированию, 2) холодного таблетирования,

3) спекания таблеток, 4) их охлаждения и 5) обработки на механических станках.

Подготовка фторопласта к таблетированию заключается в его рыхлении на центробежной машине со шнековым дозатором и калибрующим диском, так как фторопласт комкуется при хранении. В некоторых случаях перед рыхлением для удаления низкомолекулярных продуктов фторопласт подвергают термообработке в течение 2 ч при 250—270 °С.

Таблетирование проводят в съемных пресс-формах при давлении 200—300 кг/см² без нагревания. При чрезмерно высоких давлениях (выше 700 кг/см²) наблюдается растрескивание уже готовых изделий, а при низких образуются таблетки с недостаточно плотной структурой, что приводит к повышенной усадке и понижению механической прочности изделий.

Плотность полученной таблетки $\sim 1,83$ г/см³. Спекание таблеток, вынутых из пресс-формы, происходит при 360—380 °С в специальных электрических печах с воздушной циркуляцией для получения равномерной температуры. При спекании таблетка становится прозрачной и дает усадку, причем плотность ее повышается до 2,3 г/см³. Чем больше давление при таблетировании, тем меньше усадка; при давлении 400 кг/см² усадка практически не наблюдается.

Всяма ответственной операцией является охлаждение спекшихся таблеток, так как от скорости и равномерности охлаждения зависит структура полимера. Охлаждение может проходить как с закалкой, так и без нее. В последнем случае таблетки непосредственно в печи охлаждаются до 250 °С, затем после охлаждения до комнатной температуры их обрабатывают на механических станках. Как и для других пластмасс, рекомендуется применять высокие скорости резания и малые подачи резца. Специальными методами шнек-прессования можно получать трубы для химического аппаратостроения.

Для получения пленок вначале готовят цилиндрический блок полимера, который подвергают строжке; строганая пленка имеет толщину 15—1000 мкм, не ориентирована и обладает постоянством размеров при нагреве, но ее электрическая прочность сравнительно невысока (~ 30 кВ/мм) из-за наличия мелких отверстий. Поэтому ее раскатывают между горячими валками, при этом получается пленка толщиной ~ 7 мкм с электрической прочностью 100—250 кВ/мм вследствие закрытия отверстий. Нагревание раскатанной пленки вызывает ее усадку, что используется при намотке пленки на жилу кабеля.

При непрерывном способе получения фторопластовой пленки порошкообразный полимер из вибропитателя поступает на валки. Сжатый до формы ленты он проходит ванну (печь), обогреваемую расплавленной солью с температурой 380 °С. Спекшаяся пленка на выходе из печи принимается тянущим и раскаточными валиками, затем обрезают края пленки и наматывают ее в рулон.

Нанесение политетрафторэтиленовой электроизоляции на провода производится посредством навивания фторопластовой пленки на провод. Политетрафторэтиленовые покрытия наносятся также в виде суспензий кистью, окунанием и пульверизацией.

Освоено изготовление политетрафторэтиленовых волокон (нерастворимость и неплавкость политетрафторэтилена исключают обычные методы формования волокон из расплава или из раствора). Эти волокна обладают сравнительно высокой плотностью ($2,3 \text{ г/см}^3$) и невысокой механической прочностью. Поэтому применение их целесообразно в условиях агрессивной среды и высокой температуры, которых не могут выдержать другие синтетические волокна.

Исключительно высокие диэлектрические свойства политетрафторэтилена, практически не зависящие от частоты и температуры в пределах $-60 \div 200^\circ\text{C}$, позволяют широко применять его для высокочастотных и ультравысокочастотных установок.

Фторопласт-4 применяется как электроизоляционный материал при изготовлении высокочастотных кабелей, работающих при температуре до 250°C . Провода с политетрафторэтиленовой изоляцией применяются в электромоторах, трансформаторах, на кораблях, в радарных, контрольно-измерительных установках и для изготовления печатных схем в электронных установках. В химической аппаратуре фторопласт-4 применяется для изготовления труб, прокладок, сальниковых набивок, манжет и других уплотнительных устройств, сильфонов, деталей насосов и фильтрующих перегородок. Низкий коэффициент трения позволяет применять фторопласт-4 в качестве вкладышей подшипников.

Недостатками политетрафторэтилена, помимо трудности его переработки в изделия, являются хладотекучесть и малая твердость.

Наиболее распространены следующие марки политетрафторэтилена: в СССР — фторопласт-4, в США — тефлон, в ФРГ — флюон.

Разновидностью политетрафторэтилена является фторопласт-4Д, который весьма близок по свойствам к фторопласту-4, но отличается более низким молекулярным весом и шарообразной формой частиц, имеющих диаметр $0,1-0,3 \text{ мкм}$. Фторопласт-4Д получают эмульсионной полимеризацией по специальному режиму. Для переработки в изделия применяется так называемый «смазанный» фторопласт, причем в качестве смазки, облегчающей переработку, применяются органические жидкости, например чистый бензин или 6%-ный раствор полиизобутилена в бензине. Из фторопласта-4Д изготавливают кабельную оболочку, трубы и другие профильные изделия, которые подвергают спеканию при температуре выше 300°C с последующим быстрым охлаждением.

Весьма затруднительно склеивание фторопласта-4. В некоторых случаях, когда требуется прочность склеивания не более 400 г/см^2 , следует применять полиизобутилен. Повышенную прочность склеивания ($25-100 \text{ кгс/см}^2$) обычными клеями, например БФ-2, обеспечивает предварительное травление фторопласта-4 аммиачным раствором амида натрия, однако этот метод связан с возможностью

получения тяжелых ожогов и поэтому может применяться лишь специально подготовленными работниками и в особых условиях.

Сварка фторопласта-4 проводится с применением пасты, полученной смешением 35 вес. ч. порошка фторопласта-4 с 65 вес. ч. фторуглеродного масла. Паста наносится на свариваемые детали при 75°C. После соединения свариваемых частей под давлением около 3 кгс/см² следует термообработка в течение 5—10 мин при 370°C.

Обращение с холодными фторопластами не опасно для обслуживающего персонала, но при горячей обработке фторопласты могут разлагаться, выделяя перфторизобутилен и другие весьма токсичные продукты. Концентрация продуктов разложения 0,001% опасна для здоровья, тем более что они обладают кумулятивным эффектом. Поэтому в отделениях горячей обработки фторопласта должна быть приточно-вытяжная вентиляция с кратностью обмена не менее 5 и приняты все меры предосторожности и охраны труда, рекомендуемые для вредных производств.

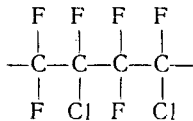
Политрифторхлорэтилен

Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3) получается полимеризацией трифторхлорэтилена $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, который представляет собой бесцветный газ с т. кип. —27 и т. пл. —147,9°C.

Полимеризация трифторхлорэтилена производится нагреванием его в присутствии инициаторов — перекиси бензоила и других перекисей. Регуляторами полимеризации служат чаще всего альдегиды. Полимеризация проводится в растворе или в эмульсиях. Растворителями являются бензол и хлорированные углеводороды.

Процесс проводится в автоклаве под давлением собственных газов и воды при 40—65°C. Однако может применяться и повышенная температура — до 120—180°C. По окончании полимеризации продукт охлаждается, из него отгоняется мономер и происходит выделение полимера в виде тонкого белого порошка.

По строению и свойствам политрифторхлорэтилен близок к политетрафторэтилену и построен в виде прямой цепочки:



Политрифторхлорэтилен состоит в значительной степени из кристаллической фазы, которая плавится при 208—210°C. Температура стеклования полимера 55°C; он поддается закалке, хотя труднее, чем фторопласт-4, так как кристаллизуется быстрее.

Химическая стойкость политрифторхлорэтилена очень высока, хотя несколько уступает химической стойкости политетрафторэтилена. Он стоек к действию серной, азотной и соляной кислот, «царской водки», щелочей и многих других химикатов, но при повышенной температуре поддается воздействию хлорсульфоновой кислоты и расплавов едких щелочей. Фторопласт-3 растворяется или набу-

хает в ксилоле, бензоле и некоторых других бензольных производных. Способность его к набуханию, растворению и размягчению значительно упрощает по сравнению с фторопластом-4 методику переработки его в изделия и дает возможность готовить растворы и эмульсии фторопласта-3.

Политрифторхлорэтилен может перерабатываться в изделия прессованием, ипжекцией, экструзией и другими обычными для термопластов методами. Низкая текучесть, необходимость применения повышенных температур и возможность структурных изменений в процессе термической переработки заставляют точно соблюдать установленный режим процесса. При литье и прессовании рекомендуется удельное давление 1500 кгс/см². Выбор температуры переработки определяется величиной температуры потери прочности (ТПП), которая для обычных марок политрифторхлорэтилена составляет ~240—250 °С.

Практически политрифторхлорэтилен может применяться в температурном интервале от +100 до -195 °С. Хорошие диэлектрические свойства политрифторхлорэтилена позволяют использовать его для ответственных назначений. Так, политрифторхлорэтилен применяется для изготовления электродеталей, уплотнительных деталей, частей химической аппаратуры и измерительных приборов.

Трудность растворения фторопластов препятствует получению лаков на их основе. Поэтому для антикоррозионных и электроизоляционных покрытий применяют суспензии, полученные измельчением фторопластов в среде органических жидкостей. Применение обычной дисперсионной среды (воды) в данном случае нецелесообразно, так как вода не смачивает фторопластов.

Суспензии фторопласта-3 могут быть нанесены на металлы и другие материалы, которые выдерживают нагрев до 260—270 °С. Во избежание растрескивания покрытий добавляют поверхностно-активные вещества, повышающие стабильность суспензий.

Для получения сплошного покрытия нестабилизированные суспензии наносят в 5—6 слоев, а стабилизированные в 2—4 слоя; наносятся суспензии пульверизацией, кистью или окунанием.

Модификацией фторопласта-3 является фторопласт-3М, характеризующийся меньшей степенью кристалличности, что позволяет применять его при более высокой температуре. Изделия из фторопласта-3М более эластичны и не подвергаются закалке.

Наиболее распространенными марками политрифторхлорэтилена являются: в СССР — фторопласт-3, в США — флюоретен и в ФРГ — хостафлон.

Свойства фторопластов

	Фторопласт-4	Фторопласт-3	Фторопласт-3М
Плотность, г/см ³	2,1—2,3	2,09—2,16	2,02
Показатель преломления	—	1,43	—
Прочность, кгс/см ²			
при растяжении	140—200 *	350—400 *	250—300
при изгибе	160—250 **	300—350 **	—
при сжатии	110—140	600—800	350
	—	500—570	—

	Фторопласт-4	Фторопласт-3	Фторопласт-3М
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	> 100	20—160	Не ломается
Модуль упругости при изгибе, кгс/см ²			
при 20 °С	4700—8500	11600—14500	9600—11500
при -60 °С	13200—27800	26000	21000—23000
Относительное удлинение при разрыве, %	250—500	20—40 * 100—200 **	200—250
Остаточное удлинение, %	250—350 **	90—180 **	—
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	3—4	10—13	8
Теплостойкость по Мартенсу, °С	—	70	70
Температура плавления кристаллов, °С	327	208—210	—
Температура стеклования аморфной фазы, °С	-120	55	—
Температура эксплуатации, °С			
максимальная	260	100	150—170
минимальная	-269	-195	—
Температура разложения, °С	> 415	> 315	> 300
Горючесть	Не горит	Не горит	—
Удельная теплоемкость, кал/(г·°С)	0,25	0,22	0,22
Теплопроводность кал/(см·с·°С)	5,9·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	—
Водопоглощение за 24 ч, %	0,00	0,00	0,00
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	> 1·10 ¹⁷	1·10 ¹⁷	1·10 ¹⁷
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	> 1·10 ¹⁷ (до 1·10 ²⁰)	1,2·10 ¹⁸	2·10 ¹⁷
Диэлектрическая проницаемость			
при 60 Гц	1,9—2,2	3,0	3,0
при 10 ³ Гц	1,9—2,2	2,5—2,7	2,5
при 10 ⁶ Гц	1,9—2,2	2,5—2,7	2,5
Тангенс угла диэлектрических потерь			
при 60 Гц	0,0002—0,0003	0,015	0,012
при 10 ³ Гц	0,0002—0,0003	0,024	—
при 10 ⁶ Гц	0,0002—0,0003	0,010	0,010
Электрическая прочность, кВ/мм	25—27 ^{3*}	13 ^{4*}	23—25 ^{4*}
Дугостойкость, с	250	360	—

* Незакаленные образцы.

** Закаленные образцы.

3* При толщине 4 мм.

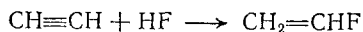
4* При толщине 2 мм.

Некоторые свойства фторопласта-4Д

Плотность, г/см ³	2,22
Прочность при растяжении, кгс/см ²	120—140
Относительное удлинение при разрыве, %	80—250
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁵

Поливинилфторид. Фторсодержащие сополимеры

Из низкофторированных производных этилена практический интерес представляет винилфторид $\text{CH}_2=\text{CHF}$, который получается синтезом из ацетилен и фтористого водорода в присутствии катализатора — ртутных солей:



Винилфторид полимеризуется эмульсионным способом в окислительно-восстановительной среде. Поливинилфторид применяется для получения гибких прозрачных пленок, сохраняющих в течение ряда лет способность к вытяжке и прочность в сочетании с очень высокой атмосферостойкостью. Он обладает повышенной жесткостью.

В последние годы разработаны различные сополимеры на основе фторсодержащих соединений.

Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом сочетает высокую химическую стойкость (правда, более низкую, чем у политетрафторэтилена) с легкостью переработки (он может перерабатываться в изделия литьем под давлением и экструзией).

Известны сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (зарубежная марка кель- F), обладающие способностью к вулканизации и растворимостью в кетонах и эфирах.

Сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (витон) эластичнее поливинилиденфторида. Известны также сополимеры винилфторида с винилацетатом, винилиденфторидом и другими мономерами.

Плавкие фторопласты

Неплавкость и нерастворимость политетрафторэтилена не только затрудняет его переработку в изделия, но также приводит к образованию значительного количества трудноиспользуемых отходов. Поэтому в СССР были разработаны плавкие фторопласты: 4М, 40 и др. Основное отличие плавких фторопластов от политетрафторэтилена — меньший молекулярный вес и менее регулярная структура.

У некоторых марок плавких фторопластов отсутствует хладотекучесть, и они обладают значительно большей жесткостью, чем политетрафторэтилен, но уступают ему по теплостойкости, диэлектрическим, антикоррозионным и антиадгезионным свойствам. Химическая стойкость плавких фторопластов также понижена, но остается достаточно высокой, что можно объяснить экранирующим действием атомов фтора, защищающих не только углеродные атомы основной цепи, но и ближние атомы боковых. Некоторые плавкие фторопласты способны к избирательному расщеплению.

Свойства фторопластов 4М и 2

	4М	2
Плотность, г/см ³	2,15—2,17	1,75—1,8
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	125	160—180
Температура плавления, °С	265—290	180
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10	10
Тангенс угла диэлектрических потер	0,0003—0,0004	0,01—0,02
Электрическая прочность, кВ/мм . .	27—30	18—20
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,5—15 (при 300 °С)	0,5—12 (при 220 °С)

Глава VI

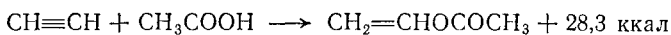
**ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ,
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ**

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ

Поливинилацетат получается полимеризацией винилацетата.

Винилацетат $\text{CH}_2=\text{CHOCOSCH}_3$ представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость с т. кип. 73, т. пл. -84°C , вязкостью при 20°C 0,432 сП, плотностью 0,9342 г/см³. В воде при 20°C растворяется $\sim 2,5\%$ винилацетата. Пары винилацетата ядовиты — действуют на слизистые оболочки и на нервную систему.

Промышленным способом получения винилацетата является синтез из ацетилен и уксусной кислоты по уравнению:

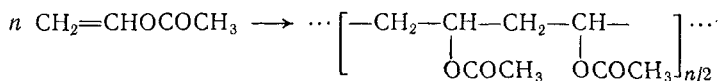


Синтез винилацетата проводят парофазным способом, который состоит из следующих стадий: 1) подготовка ацетилен; 2) образование парогазовой смеси ацетилен и уксусной кислоты в испарителе; 3) образование винилацетата в контактном аппарате; 4) конденсация паров винилацетата; 5) нейтрализация и сушка винилацетата; 6) ректификация винилацетата.

Винилацетат очень легко полимеризуется при нагревании, освещении или действии перекисей (даже следов), поэтому его нельзя долго хранить в нестабилизированном виде.

Полимеризация винилацетата

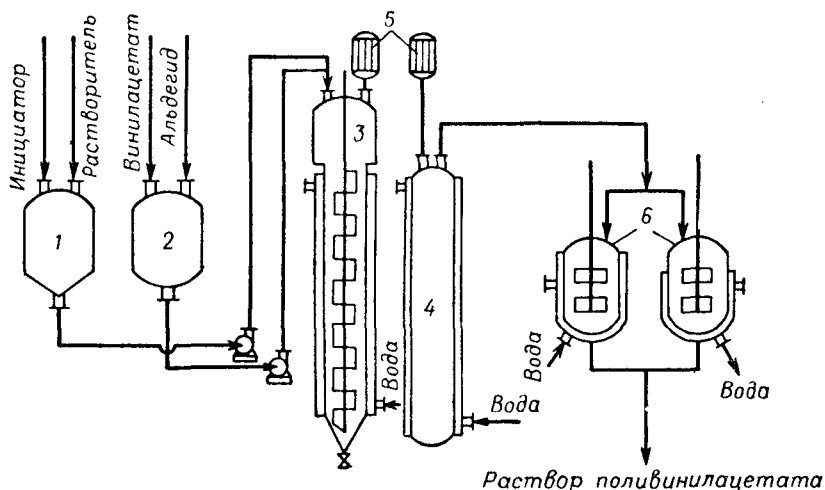
При полимеризации винилацетата образуется поливинилацетат по схеме:



В промышленности проводят полимеризацию винилацетата тремя способами: 1) в растворителе, 2) эмульсионным и 3) блочным.

Основной способ — полимеризация в растворителях, в качестве которых обычно применяют метанол или этанол; инициаторами служат порофор N или перекись бензоила. Полимеризация в растворителях может проводиться непрерывным и периодическим способами.

Процесс непрерывной полимеризации в растворителях (рис. 32) проводят в двух колоннах 3 и 4 из нержавеющей стали, снабженных обратными холодильниками и обогревающими рубашками. Колонна 3 имеет лопастную мешалку (20 об/мин) и расширена в верхней части.



Растворитель и инициатор поступают в алюминиевый бак 1, а винилацетат и альдегид — регулятор вязкости полимера — в бак 2. Из этих баков смесь перекачивается насосом в первую полимеризационную колонну и проходит ее сверху вниз, а затем — во вторую колонну, где проходит снизу вверх. Обратные холодильники служат для конденсации летучих, испаряющихся при полимеризации. Раствор с содержанием мономера 5—8% поступает из второй колонны в аппараты окончательной полимеризации, также обогреваемые горячей водой и снабженные мешалками. Температура в колоннах и в аппаратах окончательной полимеризации 80 °С. Содержание мономера в конечном растворе не более 2%.

Полученный раствор полимера можно непосредственно применять в качестве лака или выделить твердый поливинилацетат (также для приготовления лаков) посредством отгонки растворителя и мономера с водяным паром. В последнем случае расплавленный полимер выдавливается шнеком или сжатым воздухом через щель;

выходящая лента принимается на стальной вращающийся барабан, где охлаждается и нарезается на полоски. Полимеризация в растворителях дает полимер как высокой, так и средней степени полимеризации, что и требуется для получения лаков.

При периодическом способе в качестве полимеризатора применяется вертикальный цилиндрический реактор из нержавеющей стали, снабженный мешалкой, рубашкой и обратным холодильником.

При полимеризации с инициатором — порофором N — в реактор загружают винилацетат, метанол и раствор порофора в винилацетате, перемешивают 10—15 мин и нагревают до 60 °С. Процесс, сопровождающийся повышением вязкости раствора, продолжается при кипении несколько часов и заканчивается при наличии остаточного мономера в количестве не более 3%. Раствор полимера разбавляется метанолом до требуемой вязкости и сливается в тару.

Эмульсионная полимеризация винилацетата осуществляется латексным и суспензионным способами.

При латексной полимеризации вода служит эмульсионной средой, поливиниловый спирт или мыла — эмульгатором, винилацетат — мономером, перекись водорода — инициатором, сульфат железа (II) — промотором, создающим окислительно-восстановительную систему, муравьиная кислота — регулятором кислотности системы.

Вода применяется дистиллированная или, что значительно дешевле, умягченная, очищенная последовательным фильтрованием через катионитовые и анионитовые фильтры.

Для непрерывной полимеризации винилацетата применяется установка, состоящая из нескольких (пяти и более) реакторов, соединенных последовательно и расположенных ступенчато. Реакторы представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты, снабженные якорной мешалкой, рубашкой и обратным холодильником.

Винилацетат и водный раствор других компонентов поступают в первый реактор и затем — в остальные. Процесс полимеризации протекает при 65 °С и сопровождается значительным тепловыделением. Из последнего аппарата вытекает готовая поливинилацетатная эмульсия, которая охлаждается и сливается в цистерну.

Поливинилацетат в виде твердых гранул производится суспензионным способом по следующей схеме.

В реактор заливают воду, очищенную на ионитовых фильтрах, и в нее добавляют раствор стабилизатора поливинилового спирта. Затем в реактор загружают винилацетат и инициатор — перекись бензоила.

Процесс полимеризации продолжается ~ 6 ч, после чего продукт охлаждают до 30 °С и выпавший бисер отделяют на центрифуге, промывают так же водой и подают на сушку, которая проводится в ленточной сушилке при 30—35 °С.

Бисерный поливинилацетат применяется для производства лаков, клеящих составов и для других назначений, а поливинилаце-

татная эмульсия — для производства водных красок, в качестве проклейки для тканей и бумаги, для изготовления половых мастик и др.

Свойства поливинилацетата

Поливинилацетат представляет собой бесцветное вещество без запаха и вкуса с температурой стеклования $\sim 28^\circ\text{C}$.

Молекулярный вес промышленного продукта колеблется от 20 000 до 100 000 в зависимости от способа и условий полимеризации.

Поливинилацетат стоек к действию света даже при повышенной температуре (до 100°C); при нагревании до 150°C разлагается с образованием уксусной кислоты; он стоек к воздействию бензина и других продуктов перегонки нефти, но растворяется в сложных эфирах, низших спиртах, кетонах, хлорированных и ароматических углеводородах, обладает значительной адгезией к стеклу, коже и т. д.

Свойства поливинилацетата

Плотность, г/см ³	1,191
Показатель преломления	1,544
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	500
при изгибе	700
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	38
Водопоглощение за 144 ч, %	2
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$1 \cdot 10^{15}$
Диэлектрическая постоянная	2,7

Из-за низкой теплостойкости применение твердого поливинилацетата весьма ограничено.

Поливинилацетатные лаки дают светостойкие, бесцветные, эластичные пленки, обладающие высокой адгезией. Однако водо-, морозо- и химическая стойкость поливинилацетата невысоки, и поэтому для изготовления лаков обычно совмещают поливинилацетат с эфирами целлюлозы и другими полимерами. Хорошо совмещается поливинилацетат с нитроцеллюлозой.

Растворы поливинилацетата применяются в качестве клеев, для обработки ткани и бумаги и т. д.

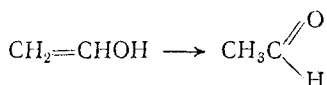
Основное применение поливинилацетата — получение поливинилового спирта и его производных, а также красок, клеев и др.

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Получение

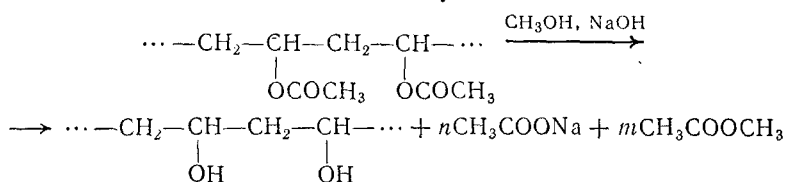
Поливиниловый спирт $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$ является полимером винилового спирта $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$, не существующего в свободном

состоянии, так как он при образовании немедленно изомеризуется в ацетальдегид:



Поэтому поливиниловый спирт получается не полимеризацией мономера, а омылением поливинилацетата. Для омыления применяют спиртовой раствор поливинилацетата, на который действуют спиртовым раствором едкого натра или кислотой.

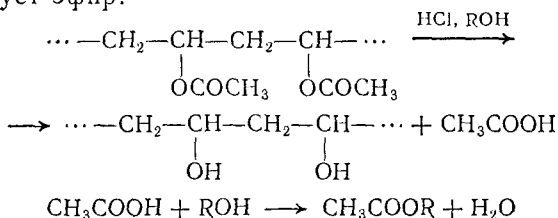
Щелочное омыление идет по следующей схеме:



Однако при действии абсолютного спирта для полного омыления нужно всего $\sim 2\%$ щелочи от теоретического количества, т. е. процесс проходит почти каталитически.

Омыление поливинилацетата в абсолютном спиртовом растворе щелочи дает наиболее чистый поливиниловый спирт.

При кислотном омылении действуют хлористым водородом или серной кислотой в количестве $\sim 5\%$ от веса поливинилацетата. Выделяющаяся уксусная кислота со спиртом-растворителем частично образует эфир:



где R — спиртовой остаток.

Растворителем при кислотном омылении обычно служит этанол.

При кислотном омылении поливинилацетата получается поливиниловый спирт с пониженной вязкостью и меньшей чистотой. Иногда пропадает водорастворимость в связи с потерей гидроксильных групп. Трудноудаляемые остатки кислоты могут ускорять дегидратацию поливинилового спирта, а также корродировать аппаратуру. Поэтому основным промышленным способом является щелочное омыление, которое часто совмещается с полимеризацией винилацетата (рис. 33).

Винилацетат и метанол из хранилищ 1 и 2 поступают в мерники 3 и 4 и через сетчатые фильтры 5 и 6 — в полимеризатор 7. Соотношение компонентов (вес. ч.):

Винилацетат	100
Метанол	70
Порофор N	0,15

Продолжительность полимеризации при 52—54 °С 30—35 ч. При содержании мономера не более 2% полимеризацию заканчивают и разбавляют раствор полимера до концентрации 23—33%. Затем перекачивают раствор в омылитель 10 и добавляют метанольный раствор едкого натра по рецептуре (вес. ч.):

Поливинилацетат	60
Метанол	222
Едкий натр	0,15—0,20

Омыление продолжается 3—5 ч при 40—50 °С. Омылитель — вертикальный цилиндрический аппарат емкостью 10—20 м³ с якорно-лопастной мешалкой и обратным холодильником.

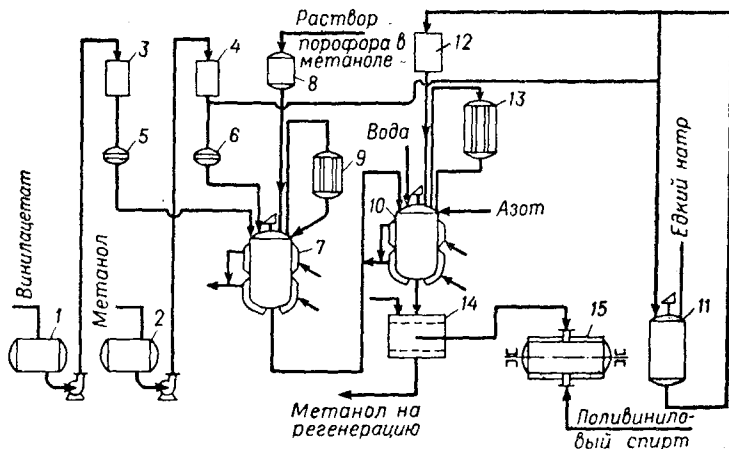


Рис. 33. Схема производства поливинилового спирта, совмещенного с полимеризацией винилацетата:

1—хранилище винилацетата; 2—хранилище метанола; 3, 4, 8, 12—решетка; 5, 6—фильтр; 7—полимеризатор; 9, 13—обратный холодильник; 10—омылитель; 11—аппарат для растворения едкого натра; 14—центрифуга; 15—сушилка.

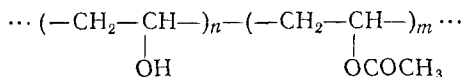
Поливиниловый спирт отделяют от метанола на центрифуге 14 и сушат в гребковой вакуум-сушилке при 40—50 °С.

Если поливиниловый спирт требуется для производства полиацеталей, то отгоняют метанол и готовят 10%-ный водный раствор поливинилового спирта, который направляют на ацеталирование.

В зависимости от условий омыления поливиниловый спирт выпадает из раствора в виде порошка, хлопьев, нитей или пленки.

По мере омыления поливинилацетата уменьшается растворимость полимера в спирте и повышается его водорастворимость. При содержании 50% и более ацетатных групп полимер нерастворим в воде. При 40% ацетатных групп поливиниловый спирт растворяется в воде при комнатной температуре, но выпадает из растворов при подогревании до 35—40 °С.

Практически омыление поливинилацетата не идет до конца, и продукт сохраняет некоторое количество ацетатных групп, т. е. имеет строение:



Содержание остаточных ацетатных групп для обычного водорастворимого поливинилового спирта не должно превышать 2%.

Омыление поливинилацетата сопровождается побочными процессами, которые определяются спиртовой природой поливинилового спирта и его полимерным строением. Поливиниловый спирт может, например, давать эфиры с кислотами — омыляющими агентами. При этом происходит частичная деструкция полимера, которая увеличивается при повышении температуры процесса.

Наиболее распространенным способом получения поливинилового спирта является щелочное омыление метанольного раствора поливинилацетата. Омыление проводят в реакторе из нержавеющей стали, который снабжен лопастной мешалкой, рубашкой для горячей и холодной воды и прямым холодильником. В реактор загружают метанол, содержащий небольшое количество воды, и при перемешивании 20%-ный метанольный раствор поливинилацетата, после чего в реакционную смесь, также при перемешивании, вводят тонкой струей раствор NaOH или KOH. Температура реакционной смеси 28—30°C, общее весовое соотношение спирта и щелочи около 100:0,5. Через 1,5—2 ч происходит выделение геля поливинилового спирта, затем в смесь вливают новую порцию раствора поливинилацетата. В конце процесса поднимают температуру смеси до кипения (т. е. до 57—58°C), приливают дистиллированную воду и отгоняют метанол, заменяя его дистиллированной водой. При 2%-ном содержании метанола раствор разбавляют водой до требуемой концентрации и фильтруют через ткань. Полученный водный раствор поливинилового спирта применяется для производства ацеталей. Если после окончания процесса омыления дистиллированную воду не прибавляют, то поливиниловый спирт выпадает в осадок в виде хлопьев или порошка, который отделяют от жидкости, промывают и сушат.

Разработан непрерывный способ производства поливинилового спирта, по которому спиртовой раствор поливинилацетата протекает через пять-шесть каскадно расположенных реакторов, в которые добавляют щелочной раствор.

Свойства и применение

Чистый поливиниловый спирт не имеет вкуса и запаха; плотность его 1,2—1,3 г/см³ (в зависимости от содержания ацетатных групп).

При нагревании до 160°C и выше, а также при действии водоотнимающих веществ происходит дегидратация поливинилового

спирта, в результате которой могут получаться непредельные соединения с сопряженными двойными связями — органические полупроводники. Может происходить также частичная циклизация и сшивка цепей, приводящая к уменьшению или даже полной потере растворимости в воде.

Неплавкие продукты получают также при обработке поливинилового спирта двухосновными кислотами или их эфирами вследствие сшивки макромолекул остатками двухосновной кислоты. Например, шитый полимер получается при нагревании поливинилового спирта с диэтилфталатом.

Поливиниловый спирт имеет частично кристаллическое строение и обладает довольно высокой механической прочностью. Его предел прочности при растяжении после вытяжки доходит до 4000—4500 кгс/см².

Применяется поливиниловый спирт обычно в пластифицированном виде, причем лучшим пластификатором для него является глицерин. Пластифицированный поливиниловый спирт имеет высокую эластичность и используется для изготовления бензино- и бензолостойких шлангов. Уменьшение количества пластификатора снижает эластичность поливинилового спирта, но пластичность его повышается. Такой материал может применяться в качестве заменителя кожи, например для изготовления приводных ремней. Отличаясь полной физиологической безвредностью, он используется в пищевой промышленности как желатинирующее средство (для получения желе), в фармацевтической промышленности и медицине. Хирургические нити из поливинилового спирта по мере заживления сшитой раны рассасываются. В текстильной промышленности поливиниловый спирт применяется для шлихтовки тканей. Он служит эмульгатором в процессах полимеризации. Однако основное применение поливиниловый спирт получил как полупродукт для производства ацеталей и для изготовления синтетических волокон (винол — СССР, винилон — Япония).

Волокна поливинилового спирта получают продавливанием водного раствора спирта в коагулирующую ванну из насыщенного водного раствора сернокислого натрия. Полученные волокна подвергают затем сушке, вытяжке и термообработке, причем водорастворимость волокон снижается. Для придания водостойкости волокна обрабатывают формальдегидом, что приводит к их поверхностному ацеталированию и частичной сшивке цепей.

АЦЕТАЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Широкое промышленное применение получили ацетали поливинилового спирта с формальдегидом, ацетальдегидом и масляным альдегидом.

Ацетальдегид CH_3CHO — бесцветная жидкость с неприятным запахом, т. кип. 20,8 °С, плотность 0,742 г/см³ (при 10 °С), хорошо смешивается с водой, этиловым спиртом и эфиром и другими растворителями. В присутствии серной кислоты ацетальдегид

ацетатов — одно ванным. В последнем случае под воздействием катализатора протекают одновременно два процесса: омыление поливинилацетата и ацеталирование полученного спирта.

Ацеталирование по двухванному способу, который применяется чаще, ведут в реакторе, изготовленном из кислотоупорной стали, или стальном эмалированном, снабженном мешалкой, паровой рубашкой и обратным холодильником. Процесс ацеталирования проходит по схеме, приведенной на рис. 34.

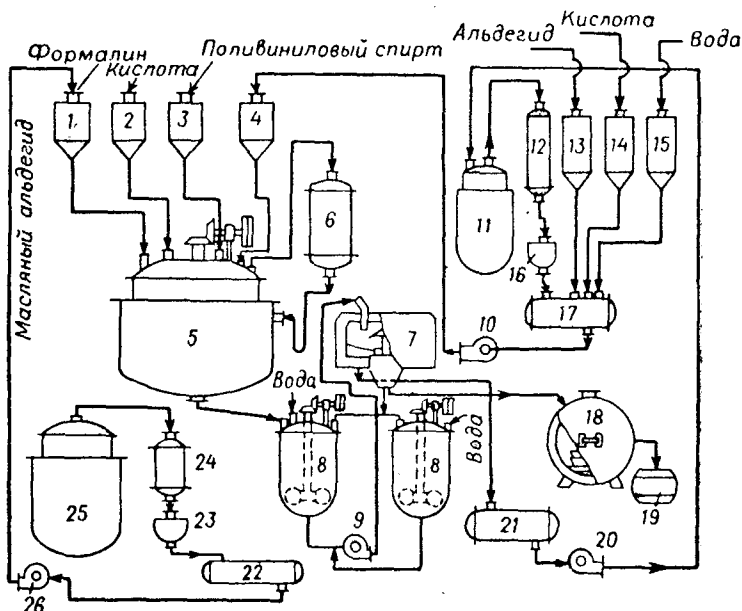


Рис. 34. Схема производства ацеталей поливинилового спирта: 1—мерник для альдегида; 2—мерник для кислоты; 3—бункер для поливинилового спирта; 4—мерник для оживленного маточного раствора; 5—реактор для ацеталирования поливинилового спирта; 6—обратный холодильник; 7—центрифуга; 8—лавер для промывки ацеталей; 9—насос для суспензии ацеталей; 10—насос для оживленного маточного раствора; 11—куб для перегонки маточного раствора; 12—холодильник; 13—мерник для альдегида; 14—мерник для кислоты; 15—мерник для воды; 16—приемник к кубу; 17—сборник перегнанного маточного раствора; 18—вакуум-сушилка для ацеталей; 19—тара для ацеталей; 20—насос для маточного раствора; 21—сборник маточного раствора; 22—сборник масляного альдегида; 23—приемник масляного альдегида; 24—холодильник; 25—куб для перегонки масляного альдегида; 26—насос для масляного альдегида.

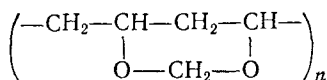
Из мерника 1 в реактор заливают воду и затем из бункера 3 при нагревании до 60—80 °С и интенсивном перемешивании через люк вводят поливиниловый спирт из расчета получения 10%-ного раствора. После растворения спирта в реактор загружают кислоту и свежеперегранный альдегид из мерников 2 и 1.

На 1 моль поливинилового спирта загружается около 0,35 моль масляного альдегида. Катализатор — соляная кислота (плотностью 1,19 г/см³) — прибавляется в количестве 1,3—1,4% от общей массы смеси. Реакция продолжается 8—10 ч при 60 °С. Ацеталь, выпадающий в виде белого порошка или волокон, отделяют

от жидкости, промывают водой в лаверах 8, после чего отжимают на центрифуге 7. Отжатый ацеталь высушивается при пониженном давлении и температуре $\sim 60^\circ\text{C}$ в сушилке 18.

Маточный раствор и промывные воды направляют на рекуперацию в перегонный куб 11. Дистиллят оживляется добавкой соответствующего количества альдегида, кислоты и воды и направляется снова на ацеталирование через мерник 4.

Ацеталь поливинилового спирта и формальдегида (*поливинилформаль*, формвар) *

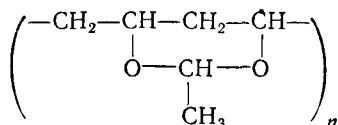


может быть получен следующим образом: 20 вес. ч. поливинилового спирта невысокой вязкости растворяют в 80 вес. ч. воды в присутствии 2—3% (от общей массы) серной кислоты, затем прибавляют 25 вес. ч. 3%-ного формалина. Конденсацию ведут при нагревании до 65°C . Ацеталь осаждается и подвергается фильтрованию, промывке и сушке.

Поливинилформаль обладает высокой теплостойкостью, стойкостью к истиранию, механической прочностью, высокими диэлектрическими свойствами, стойкостью к воде и многим органическим растворителям.

Основное применение формвара — получение электроизоляционных эмалей. При изготовлении электроизоляционных эмалей к формвару добавляют резольные смолы.

Ацеталь поливинилового спирта и ацетальдегида (*поливинилэтиаль*, альвар)



можно получить, например, при взаимодействии раствора 100 вес. ч. поливинилацетата с 33 вес. ч. паральдегида, 13,6 вес. ч. концентрированной серной кислоты и 11,6 вес. ч. воды. Реакция длится 10 ч при 50°C . Затем нейтрализуют серную кислоту аммиаком, а летучие примеси отгоняют с водяным паром. Ацеталь промывают и сушат. Паральдегид применяется вместо ацетальдегида из-за летучести последнего, поскольку в условиях процесса паральдегид деполимеризуется до ацетальдегида. Поливинилацетали ацетальдегида хорошо растворяются в этиловом спирте, ацетоне и ряде других растворителей.

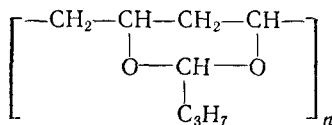
Растворы поливинилэтиалаля применяются как лаки для атмосферостойких покрытий.

Прессовочные и литые композиции на основе поливинилэтиалаля с добавкой пластификаторов и наполнителей используются, в частности, для изготовления граммофонных пластинок.

* Формвар, альвар и бутвар — названия иностранных марок поливинилацеталей. Однако они иногда применяются для обозначения соответствующих советских ацеталей.

Выпускаются также смешанные полиацетали, например винифлекс, содержащий ацетальдегидные и формальдегидные группы. Он применяется в качестве электроизоляции.

Особенно широкое применение получил *поливинилбутираль* (бутвар)



Более простым по оформлению является способ получения поливинилбутираля из водного раствора поливинилового спирта непосредственно после омыления поливинилацетата. Горячий водный раствор поливинилового спирта загружают в стальной эмалированный реактор (ацетальатор) емкостью 10 м³, снабженный рубашкой и мешалкой. Вначале раствор охлаждают до 8—9°С, затем прибавляют масляный альдегид, перемешивают при охлаждении ~ 20 мин и вводят разбавленную соляную кислоту. Начинается процесс ацеталирования, который протекает ~ 11 ч при ступенчатом повышении температуры с 10 до 55°С. В конце процесса раствор выдерживают около 1 ч при 55°С и охлаждают до 30°С, причем выпадает в осадок порошок поливинилбутираля. Маточный раствор отсасывается через трубу с матерчатым фильтром. Ацеталь промывается 10 раз и более дистиллированной водой. После промывки ацеталь стабилизируют обработкой в течение 2 ч при 60°С водным раствором щелочи концентрацией 0,01—0,02%. Промытый и стабилизированный ацеталь отжимают на centrifуге до влажности ~ 35% и сушат на воздушных или вакуумных сушилках при 60—70°С. Готовый поливинилбутираль представляет собой белый порошок. Изготовленная из поливинилбутираля пленка обладает исключительно высокой прозрачностью и светостойкостью. Эти свойства, а также высокая способность к адгезии определили широкое применение ее в качестве промежуточной прокладки в производстве бесколочного стекла триплекс. Широкое применение получили клеи БФ — спиртовые растворы поливинилбутираля и фенолоформальдегидных смол.

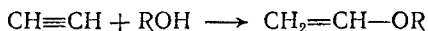
Во избежание слипания пленку перед намоткой в рулоны опудривают содой, легко смывающейся перед употреблением.

Свойства ацеталей поливинилового спирта

	Поливинил- формаль	Поливинил- этипаль	Поливинил- бутираль
Плотность, г/см ³	1,23	1,14—1,18	1,11—1,14
Прочность при растяжении, кгс/см ²	600—700	—	400—500
Теплостойкость по Вика, °С .	110—115	85—90	—
Температура размягчения, °С	140	—	60—65
Водостойкость (привес в во- де), %	1,3	2	2,5—4
Диэлектрическая проницае- мость при 800 Гц	3,7—3,2	—	—

ПОЛИМЕРЫ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА

В настоящее время простые эфиры винилового спирта получают взаимодействием ацетилена со спиртами и другими соединениями, содержащими гидроксильные группы, в присутствии щелочи при повышенной температуре:



Эта реакция, называемая *винилированием*, была впервые осуществлена в 1887 г. А. Е. Фаворским, который получил эфир при взаимодействии аллилена с этиловым спиртом в присутствии щелочи.

Винилирование ведут в жидкой или паровой фазе.

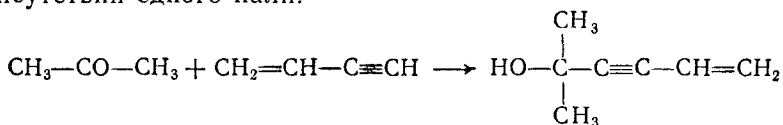
Простые виниловые эфиры полимеризуются преимущественно по ионному механизму. Обычными катализаторами являются SnCl_2 , SnCl_4 , FeCl_3 и BF_3 , обладающие сильными комплексообразующими свойствами.

По свойствам полимеров простые виниловые эфиры можно разделить на: 1) виниловые эфиры одноатомных спиртов и 2) виниловые эфиры многоатомных спиртов (включая двухатомные).

Полимеризация мономеров первой группы может протекать при комнатной, повышенной или пониженной температуре. Понижение температуры приводит к увеличению молекулярного веса полимеров. Например, при -10°C (и ниже) получают твердые и каучукообразные полимеры. При обычной и повышенной температуре получают жидкие легкоподвижные и вязкие вещества.

Полимеры виниловых эфиров одноатомных спиртов отличаются высокой адгезией к стеклу, металлу, дереву, ткани и другим материалам, поэтому применяются для получения клеев и в качестве аппретуры. Эти полимеры используются также для приготовления лаков, искусственной кожи и т. п. Полимеры виниловых эфиров многоатомных спиртов хрупки и нерастворимы в органических растворителях; пока они еще мало изучены и не получили широкого применения.

И. Н. Назаров получил так называемые *карбинольные клеи* взаимодействием винилацетилена с ацетоном и другими кетонами в присутствии едкого кали:



Полученные винилэтинилкарбинолы представляют собой бесцветные жидкости с легким специфическим запахом, способные в присутствии перекисей или азотной кислоты превращаться в твердые стеклообразные полимеры, обладающие высокой адгезией к ряду материалов.

Широкое применение для склеивания металла, стекла, тонкой и грубой керамики и других материалов получил карбинольный

клей, представляющий собой 10—20% раствор полимеризованного диметилвинилэтилкарбинола в мономере; перед употреблением в раствор вводят 1—3% перекиси бензоила. Основной недостаток карбинольных клеев — их низкая водостойкость.

Глава VII

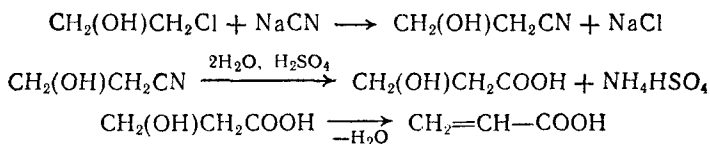
ПОЛИАКРИЛАТЫ

Полиакрилатами называются полимеры акриловой кислоты и ее производных — прозрачные, бесцветные, обладающие исключительной светостойкостью.

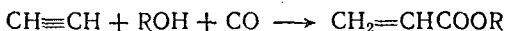
Из многочисленных полимеров акриловой кислоты и ее производных наиболее широкое применение получили полимеры метилового эфира метакриловой кислоты, нитрила акриловой кислоты и сополимеры на их основе.

АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА, ЕЕ ЭФИРЫ И ПОЛИМЕРЫ

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — бесцветная жидкость с резким запахом; плотность $1,06 \text{ г/см}^3$, т. пл. 13°C , т. кип. 141°C . Она может быть синтезирована из этиленхлоргидрина, который при воздействии синильной кислоты или ее солей переходит в этиленциангидрин, а затем в результате гидролиза и последующей дегидратации — в акриловую кислоту:



Перспективным считается синтез акриловых эфиров из ацетилена, окиси углерода и спирта по схеме



а также синтез акриловой и метакриловой кислот на основе пропилена.

Полимеризация акриловой кислоты и ее эфиров протекает по радикальному механизму под действием кислорода и света при нагревании.

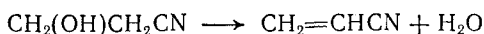
Чистые эфиры акриловой кислоты легко полимеризуются даже при комнатной температуре (иногда со взрывом). Поэтому в нестабилизированном состоянии они должны храниться при температуре не выше 5°C . Из этих эфиров наиболее широкое применение получил метиловый эфир акриловой кислоты, полимер которого используется для получения лаков.

АКРИЛОНИТРИЛ. ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

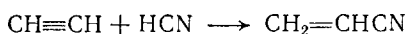
Нитрил акриловой кислоты, или акрилонитрил, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ — жидкость с т. пл. — 83, т. кип. 77,3 °С, плотностью 0,8060 г/см³, теплоемкостью 0,5 кал/(г·°С), теплотой полимеризации 17,5 ккал/моль, смешивающийся во всех отношениях с большинством полярных и неполярных жидкостей.

Акрилонитрил был впервые получен Муре в 1893 г., однако промышленное производство этого соединения началось лишь в 1930 г., когда была установлена исключительно высокая стойкость каучука на основе акрилонитрила к набуханию в бензине, маслах и многих других растворителях.

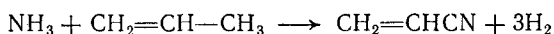
Акрилонитрил получается каталитической дегидратацией этиленциангидрина



взаимодействием ацетилена с синильной кислотой



или взаимодействием пропилена с аммиаком (основной промышленный способ) по реакции:

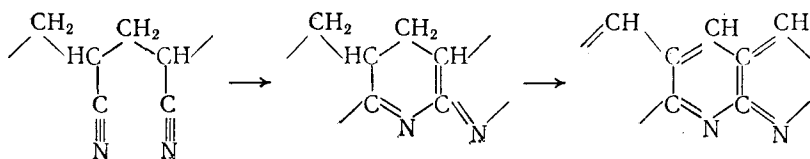


Наиболее распространена водно-эмульсионная полимеризация акрилонитрила с инициатором персульфатом аммония, причем получается неплавкий и труднорастворимый аморфный полимер — полиакрилонитрил $\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$.

Благодаря малой теплопроводности волокно из полиакрилонитрила является лучшим заменителем шерсти и шелка и, кроме того, механически прочно при 180—200 °С, стойко к атмосферным воздействиям, а по сопротивляемости гниению превосходит капрон и nylon.

Синтетические волокна орлон (США), пан (ФРГ) и нитрон (СССР) — полимеры и сополимеры акрилонитрила. Последние имеют большое промышленное значение. Так, сополимер акрилонитрила с винилхлоридом известен под названием синтетического волокна виньона N и дайнема (США). При сополимеризации акрилонитрила с дивинилом образуются дивинил-нитрильные каучуки СКН (СССР), буна N (Германия), пербунан (США) и др.

При нагревании полиакрилонитрила получают полимеры с полупроводниковыми свойствами. Процесс, вероятно, проходит по схеме:

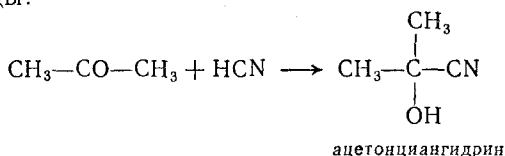


Увеличение количества сопряжений приводит к потемнению полимера (черный орлон).

МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА, ЕЕ ЭФИРЫ И ПОЛИМЕРЫ

Метакриловая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ представляет собой жидкость с т. пл. 15, т. кип. 161 °С и плотностью 1,015 г/см³.

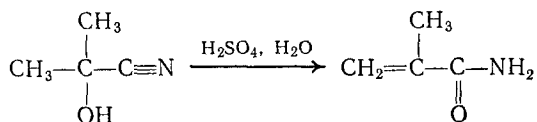
Основной способ получения метакриловой кислоты и ее эфиров — ацетонциангидриновый. Первой стадией является получение ацетонциангидрина при взаимодействии ацетона с синильной кислотой в присутствии щелочных катализаторов, например едкой щелочи или соды:



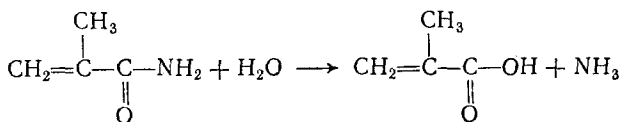
Вместо синильной кислоты можно применять ее соли в присутствии катализатора — серной кислоты и др.

Ацетонциангидрин — жидкость без цвета и запаха с т. кип. 82 °С (при 23 мм рт. ст.) и плотностью 0,932 г/см³. Он легко растворяется в воде и во многих органических растворителях.

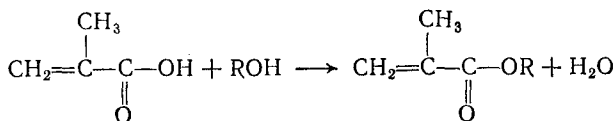
В общем виде процесс получения метилметакрилата можно представить схемой:



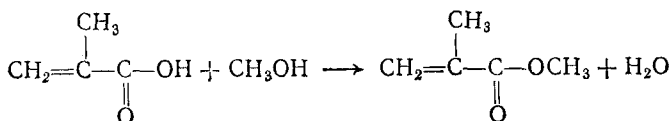
В водной среде далее образуется метакриловая кислота:



В присутствии спирта из нее образуется соответствующий эфир:



В метанольной среде, например, получается важнейший мономер — метиловый эфир метакриловой кислоты, или метилметакрилат:



Его полимер — полиметилметакрилат — обладает самой высокой из всех полиакрилатов механической прочностью, химической и водостойкостью.

Метилметакрилат — прозрачная бесцветная жидкость с характерным эфирным запахом, т. пл. — 48, т. кип. 100,3°C, плотность 0,9490 г/см³, теплоемкость 0,99 кал/(г·°C), вязкость 0,569 сП при 25°C, теплота испарения при 765 мм рт. ст. 77 ккал/кг.

Метилметакрилат легко смешивается с эфиром и спиртом и хорошо растворяется в других органических растворителях.

Полимеризация метилового эфира метакриловой кислоты и других акрилатов может происходить под воздействием тепла, света, перекисей и других факторов; практически полимеризацию ведут в присутствии перекисных инициаторов.

Наибольшее распространение получил блочный метод полимеризации; применяются также эмульсионный и суспензионный метод и полимеризация в растворителях мономера, не растворяющих полимер. Полимеризация в растворяющих полимер растворителях не нашла широкого применения, так как полиметилметакрилатные лаки в концентрации, необходимой для практического применения, имеют слишком высокую вязкость.

Блочный метод полимеризации применяется для получения так называемых органических стекол в виде листов и блоков. Сущность этого метода заключается в том, что мономер смешивается с инициатором и заливается в формы, изготовленные из стекла или металла. Обычно применяемые стеклянные формы состоят из двух листов зеркальных силикатных стекол, между краями которых расположены прокладки — резиновые или пластмассовые. Расстояние между стеклами равно толщине получаемого блока. Форму оклеивают по краям бумагой; внутрь заливают смесь мономера с инициатором. Иногда к смеси мономера и инициатора добавляют пластификаторы, например фосфаты и фталаты. Полимеризацию проводят при повышенной температуре (от 45—50 в начале до 100°C в конце процесса). Для этого формы проходят последовательно ряд печей, в которых температура последовательно повышается, или весь цикл отверждения проводят в одной печи по заданному режиму.

Процесс полимеризации можно также проводить в две стадии: 1-я стадия — предварительная полимеризация при 70°C в реакторе обычного типа с мешалкой и рубашкой до получения сиропа; 2-я стадия — окончательная полимеризация сиропа в формах.

По окончании процесса форму охлаждают в воде, разбирают и извлекают лист полимера, который поступает на окончательную отделку — обрезку краев по формату и, если требуется, полировку.

Крупным недостатком описанных методов полимеризации является их периодичность и вредность, требующая применения специальных мер.

Эмульсионная полимеризация метилметакрилата принципиально не отличается от эмульсионной полимеризации других мономеров. В качестве эмульгаторов применяют олеиновое и

кокосовое масла, некаль, желатину и другие органические и неорганические вещества. Инициаторами процесса являются водорастворимые перекиси.

Отношение эмульсионной среды — воды — к мономеру обычно принимается 3:1, количество эмульгатора $\sim 3\%$, а инициатора 0,5—1% от веса мономера; часто применяют также и пластификаторы. Полимеризатором служит реактор обычного типа с рубашкой и мешалкой. В него из мерников загружают дистиллированную воду и мономер, через штуцер или люк вводится эмульгатор. После 10—20 мин перемешивания вводят пластификатор и краситель (если они требуются) и раствор инициатора в мономере. Подачей пара в рубашку подогревают смесь до 70—75 °С. Дальнейшее повышение температуры процесса до 80—85 °С происходит за счет экзотермичности процесса. Длительность полимеризации 2—4 ч. Контроль — по содержанию мономера. Эмульгатор в конце процесса разрушают серной кислотой.

Осажденный порошкообразный полимер отжимают на центрифуге, отмывают от эмульгаторов водой или спиртом и сушат.

Аналогичным способом получают сополимеры метилметакрилата со стиролом и другими мономерами.

При суспензионной полимеризации стабилизаторами эмульсии служат водорастворимые органические полимеры, а инициатором — чаще всего перекись бензоила.

Полимеризацию в растворителе мономера, не растворяющего полимер, обычно проводят в водно-метанольной смеси с соотношением метанола и воды 30:70. Концентрация мономера 20—40%. Инициатором служит перекись бензоила в количестве 0,5—1% от массы мономера. Полимеризатор представляет собой эмалированный аппарат, снабженный паровой рубашкой и мешалкой. Вначале в аппарат загружают водно-метанольную смесь (или готовят ее в полимеризаторе) и в ней растворяют метилметакрилат. Затем к полученному раствору добавляют инициатор и при перемешивании подогревают смесь до 65 °С. Образующийся полимер выпадает в осадок, его отфильтровывают на центрифуге, а водно-метанольную смесь возвращают в полимеризатор для растворения и полимеризации новых порций мономера с добавкой катализатора.

Отфильтрованный полимер промывают вначале водно-метанольной смесью, затем водой и сушат при ~ 70 °С, после чего просеивают и упаковывают.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАКРИЛАТОВ

Продукты блочной полимеризации акриловых мономеров — полиакрилаты — представляют собой органические стекла различной твердости в зависимости от природы спиртового остатка в эфире-мономере. Чем больше в нем углерода, тем мягче полиакрилаты. При достаточно большом спиртовом остатке полиакрилаты — вязкие жидкости. Низкоплавкие полиакрилаты применяются для получения пленок, изготовления лаков и пропиточных

материалов. Водные дисперсии полиакрилатов используются для пропитки ткани, бумаги, древесины и строительных материалов. Полиакрилатные покрытия не имеют запаха, светостойки и прочны.

Наиболее широкое применение получил полиметилметакрилат. Органические стекла из него обладают высокой светопрозрачностью, они пропускают 73,5% ультрафиолетовых лучей, в то время как обычные силикатные стекла — менее 1%. Оборудование такими стеклами жилых и больничных помещений способствует значительному оздоровлению бытовых условий, так как ультрафиолетовые лучи убивают болезнетворные микробы. Сочетание высокой прозрачности с механической прочностью и легкостью обусловили применение полиметилметакрилата для остекления самолетов и автомобилей.

Основные недостатки органических полиметилметакрилатных стекол — их небольшая поверхностная твердость и невысокая теплостойкость.

Сополимеры метилметакрилата и аллиловых соединений с частично трехмерной структурой обладают более высокой теплостойкостью и поверхностной твердостью. Однако эти сополимеры имеют пониженную пластичность или вовсе не обладают ею.

Смешением порошкообразной смеси полиметилметакрилата (60 вес. ч.) и гипса (40 вес. ч.) с метилметакрилатом в соотношении 1:1 получают массу АСТ-Т, которую применяют для изготовления шаблонов, вытяжных штампов и заделки трещин. Масса отверждается 10—15 мин.

Полиметилметакрилат с молекулярным весом 90 000—120 000 (порошок ПГ) может перерабатываться в изделия литьем под давлением и экструзией.

Переработка блочных полимеров метилметакрилата производится на механических станках штамповкой, методом вакуум-формования, прессованием, а также методами, характерными для термопластов. Отдельные детали из полиметилметакрилата соединяют сваркой в токе горячего воздуха при 200—225 °С (аналогично сварке винипласта).

Высокий показатель преломления позволяет применять полимеры и сополимеры метилметакрилата для изготовления оптических стекол.

Эмульсионный полиметилметакрилат перерабатывается в изделия литьем под давлением и экструзией. Однако высокая вязкость размягченного полиметилметакрилата сильно затрудняет его переработку методом литья под давлением, поэтому часто применяют сополимеры или пластифицированные полимеры метилметакрилата, обладающие большей текучестью. Полиакрилатные шланги получают методом экструзии, а полиакрилатные пленки — вальцеванием пластифицированного порошка с последующим каландрованием.

Физиологическая безвредность полиакрилатов в сочетании с легкостью и механической прочностью обусловила широкое применение их в медицине для изготовления протезов, а также в ка-

честве вкладышей хирургического назначения — имплантатов, применяемых в восстановительной хирургии. Композиция АКР-7 широко используется для изготовления протезов (зубных, глазных, для исправления дефектов лица), в хирургии сердца и т. д.

В электротехнике полиакрилаты частично применяются в качестве дугогасящего материала, так как газообразные продукты разложения гасят вольтову дугу. При нагревании до 300°C полиметилметакрилат деполимеризуется с образованием мономера. Это свойство используется при утилизации полиакрилатных отходов.

Из заграничных марок органических стекол на полиметилметакрилатной основе широко применяется немецкий плексиглас, английский диакон и американский люсайт.

Свойства полиметилметакрилата (органическое стекло)

Плотность, г/см ³	1,18—1,2
Прозрачность, %	
для обычного света	90—99
для ультрафиолетового света	73,5
Светостойкость	Хорошая
Показатель преломления	1,488—1,490
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	490—550
при изгибе	800—1400
при сжатии	1200—1600
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	15—20
Модуль упругости, кгс/см ²	19 000—28 000
Относительное удлинение при разрыве, %	3—6
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	18
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60—80
Удельная теплоемкость, кал/(г·°С)	0,36—0,37
Теплопроводность, кал/(см·с·°С)	$35-6 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент линейного расширения, °С	$8-12 \cdot 10^{-5}$
Водопоглощение за 24 ч, %	0,1—0,2
Масло- и бензиностойкость за 24 ч, %	2,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$1 \cdot 10^{12}-2 \cdot 10^{13}$
Диэлектрическая проницаемость	
при 50 Гц	3,5—3,6
при 10 ⁶ Гц	3,0—3,2
Тангенс угла диэлектрических потерь	
при 50 Гц	0,02—0,06
при 10 ⁶ Гц	0,02—0,03
Электрическая прочность, кВ/мм	25—40

Глава VIII

ПОЛИМЕРЫ

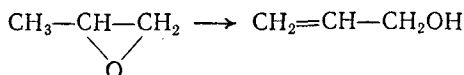
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И АЦЕТИЛЕНА

ПОЛИМЕРЫ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ЭФИРОВ

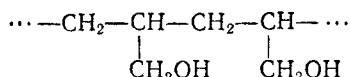
Аллиловые полимеры получают полимеризацией эфиров аллилового спирта; последний стали производить в промышленных масштабах в 1945—1946 гг., когда был разработан синтез этого спирта из пропилена.

Аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — жидкость с острым запахом, т. кип. $96,7^\circ\text{C}$, плотность $0,85 \text{ г/см}^3$. Он является весьма реакционноспособным соединением, причем вступает в реакции и как спирт, и как олефин.

Синтез аллилового спирта на основе окиси пропилена производится путем пропускания ее паров над катализатором — фосфатом лития:



Аллиловый спирт может полимеризоваться при действии кислорода и других окислителей с образованием полиаллилового спирта



отличающегося низкой степенью полимеризации.

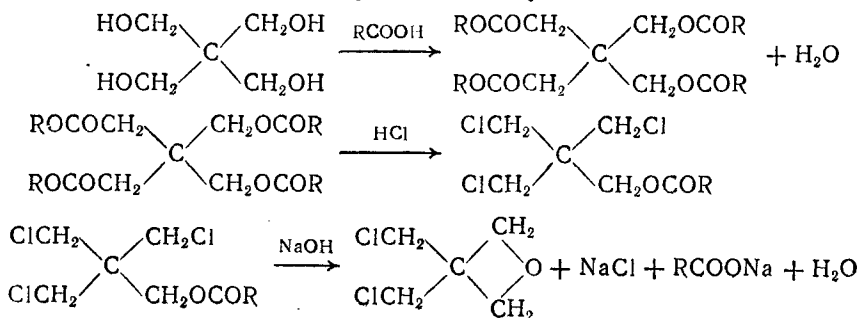
Промышленное значение получили эфиры аллилового спирта. Обычно применяются диаллиловые эфиры двухосновных кислот, получаемые взаимодействием аллилового спирта с двухосновными кислотами или их хлорангидридами, а также действием хлористого или бромистого аллила на соли двухосновных кислот.

Полимеризация диаллиловых эфиров проводится в присутствии перекисных инициаторов, например перекиси бензоила, при постепенном повышении температуры от 70 до 120°C .

Полимеры аллиловых соединений представляют собой твердые стеклообразные материалы пространственного строения. Они обладают высокой теплостойкостью и поверхностной твердостью, но практически не пластичны и не пригодны для формования. Основное применение аллиловых соединений — в качестве сшивающих агентов.

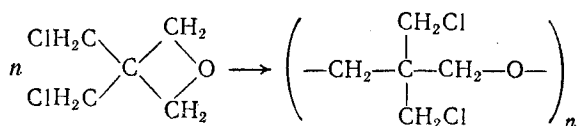
ПЕНТАПЛАСТ (ПЕНТОН)

Исходным сырьем для производства пентапласта является пентаэритрит, который этерифицируют органической кислотой, например уксусной. Полученный эфир гидрохлорируют газообразным хлористым водородом. Образовавшиеся эфиры трихлоридрина омыляют щелочью. Схема процесса следующая:



Продукт-сырец поступает на разгонку.

Полученный 3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан подвергается полимеризации, проходящей по ионному механизму:



Пентапласт характеризуется высокой кристалличностью и отсутствием водорода при тех углеродных атомах, которые связаны с хлорметильными группами; благодаря этому исключается выделение хлористого водорода при нагревании пентапласта и повышается его термостабильность.

Пентапласт — трудновоспламеняемый твердый полимер с температурой размягчения 180°C, деструктурирующийся при 285°C. Он обладает абсолютной водостойкостью, высокой химической и термостойкостью. Изделия из пентапласта могут работать длительное время при высоких температурах (до 150°C), сохраняя стабильность размеров. Пентапласт легко перерабатывается методом литья под давлением и экструзией. Из него изготавливают детали химического и холодильного оборудования, работающие при повышенных и пониженных температурах, например вентили. Пентапласт стоек к неорганическим кислотам, кроме дымящих серной и азотной.

Свойства пентапласта

Плотность, г/см ³	1,4
Прочность при растяжении, кгс/см ²	
при 20°C	420
при 100°C	245
Прочность при изгибе, кгс/см ²	775
Модуль упругости при растяжении, кгс/см ²	
при 20°C	11200
при 100°C	6300
Относительное удлинение при разрыве, %	
при 20°C	35
при 100°C	200 ÷ 250
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	5 · 10 ¹⁵
Диэлектрическая проницаемость	3,1
Электрическая прочность, кВ/мм	16

ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД

Под названием полиформальдегида известен высокомолекулярный полимер формальдегида, построенный из полиоксиметиленовых цепей, содержащих, как правило, более тысячи звеньев. Исходный формальдегид может полимеризоваться в сжиженном виде, но в этом случае получается нестабильный полимер, поэтому полимеризации обычно подвергают газообразный формальдегид в среде инертного растворителя, например толуола. Катализаторами могут служить третичные амины, металлалкилы, стеараты

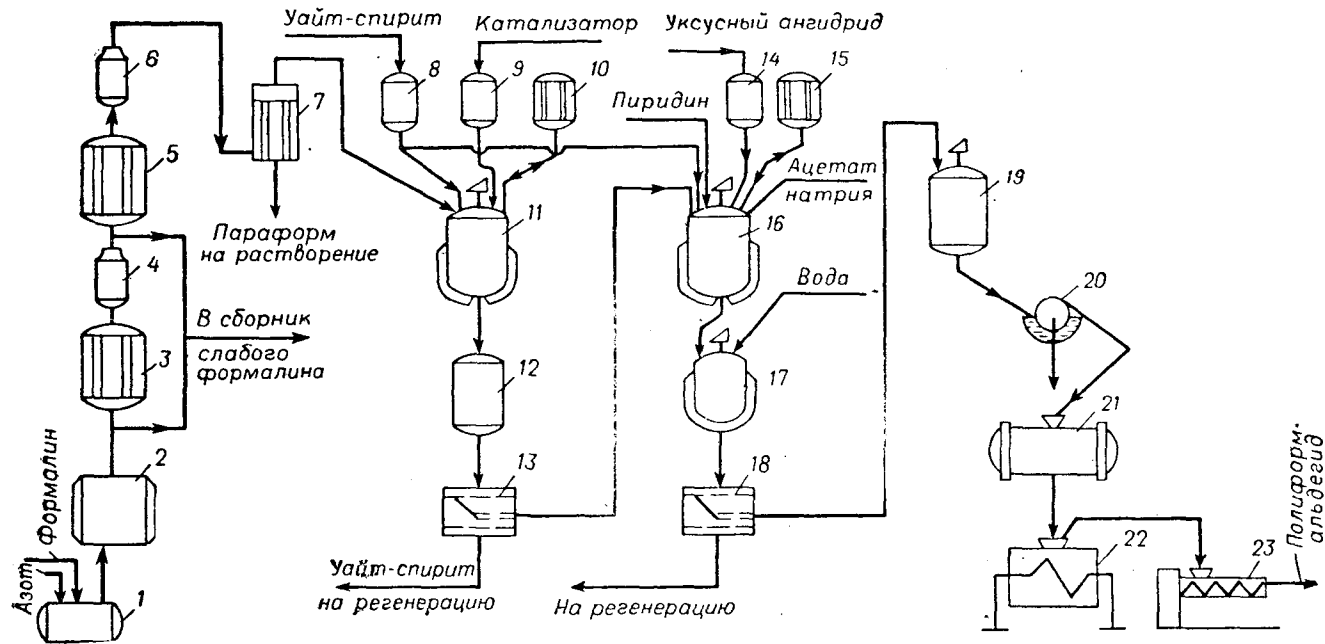


Рис. 35. Схема производства полиформальдегида (гомополимера):

1 — сборник концентрированного формалина; 2 — испаритель; 3, 5, 10, 15 — кожухотрубные холодильники; 4, 6 — газоотделители; 7 — вымораживатель; 8 — сборник уайт-спирита; 9 — емкость для раствора катализатора; 11 — полимеризатор; 12 — приемник суспензии; 13 — центрифуга; 14 — емкость уксусного ангидрида; 16 — ацетилятор; 17 — муфельник; 18 — центрифуга; 19 — промыватель; 20 — барабанный вакуум-фильтр; 21 — гребковая вакуум-сушилка; 22 — смеситель; 23 — гранулятор.

щелочных металлов и т. д. В этих условиях полимеризация формальдегида протекает, по-видимому, по ионному механизму.

В общем виде процесс идет по схеме:



В промышленности получают полиформальдегид в виде гомополимера и сополимера.

Основные стадии производства гомополимера: 1) получение чистого формальдегида; 2) полимеризация; 3) ацелирование полимера; 4) промывка; 5) сушка; 6) стабилизация и 7) гранулирование (рис. 35).

Товарный 37%-ный формалин выпаривают под вакуумом для удаления метанола на ректификационной колонне. Концентрированный формалин подают в испаритель 2. Испарившийся формальдегид отделяют от жидкого раствора в холодильниках 3 и 5 и газоотделителях 4 и 6, а затем окончательно очищают вымораживанием в теплообменнике 7, трубочка которого охлаждается водой или рассолом, а верхняя часть обогревается паром. Формальдегид при этом частично полимеризуется и оседает на стенках труб в виде параформа, который счищают с труб, растворяют в воде и возвращают на ректификационную колонну для концентрирования. Чистый газообразный формальдегид, содержащий 99% мономера, поступает в полимеризатор 11 — вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный пропеллерной мешалкой и обратным холодильником. Полимеризация протекает при 40—50 °С в среде уайт-спирита в присутствии катализатора — стеарата кальция при следующем соотношении компонентов:

Уайт-спирит, л/ч	100—200
Формальдегид, кг/ч	18—40
Раствор стеарата кальция в уайт-спирите концентрацией 1—2 г/л, л/ч	15—30

Суспензию полимера подают через приемник 12 на центрифугу 13. Фильтрат поступает на регенерацию уайт-спирита, а влажный полимер — на ацелирование для предварительной стабилизации, так как этерификация концевых групп полимера значительно повышает его термостабильность.

Ацелирование проводят в течение 4 ч при 135—140 °С в смеси состава (вес. ч.):

Уайт-спирит	600—1000
Полиформальдегид	150—200
Уксусный ангидрид	225—275
Ацетат натрия	0,15—0,25
Пиридин	0,075—0,125

По окончании ацелирования суспензию охлаждают до 30 °С и через мутьник 17 подают на центрифугу 18. Отжатый полимер загружают в промыватель 19, снабженный мешалкой и фильтровальными патронами для отсоса промывной воды. Отмытый

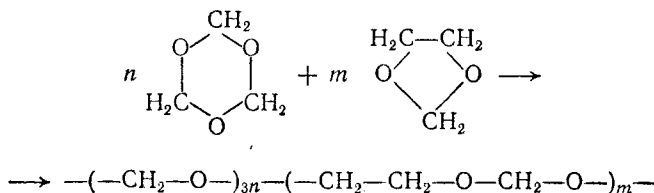
полимер отжимают на барабанном вакуум-фильтре 20 и сушат в гребковой вакуум-сушилке 21 при 70°C и остаточном давлении 600—700 мм рт. ст.

Окончательную стабилизацию проводят путем добавки аминов в двухлопастном смесителе 22. Состав композиции (вес. ч.):

Полиформальдегид	100
Дифениламин	2
Двуокись титана	0,4
Полиамид ПА-54	1—2

Стабилизированный полиформальдегид поступает в гранулятор 23.

При взаимодействии триоксана (тримера формальдегида) с 1,3-диоксаланом в присутствии катализатора (бутилэфирата трехфтористого бора) в среде бензола образуется сополимер с повышенной теплостойкостью:



Свойства полиформальдегида

Плотность, г/см ³	1,425
Прочность при растяжении, кгс/см ²	
при 20 °С	700
при 70 °С	525
Прочность при изгибе (при 23 °С), кгс/см ²	990
Ударная вязкость (по Изоду), кгс·см/см ²	6—12
Теплостойкость (при 18,5 кгс/см ²), °С	100
Температура плавления кристаллического полимера, °С	175
Удельная теплоемкость, кал/°С	0,35
Теплопроводность, ккал/(м·ч·°С)	3,08
Водопоглощение за 24 ч, %	0,4
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	2·10 ¹³
Диэлектрическая проницаемость	3,7
Электрическая прочность, кВ/мм	20

Полиформальдегид — белый непрозрачный легко окрашиваемый материал.

Полиоксиметиленовые цепи имеют весьма плотную упаковку в полимере, что определяет высокую степень кристалличности (~75%), теплостойкость и ударопрочность. Полиформальдегид не изменяет заметно своих свойств от длительного прогревания при 80°C и от кратковременного прогревания при 120°C. Сильные кислоты и сильные щелочи разрушают полимер. Однако соче-

тание достаточно высоких механических свойств, стабильности, теплостойкости и относительной химической стойкости определило применение полиформальдегида в машиностроении для изготовления втулок, шестерен, труб и других изделий. Коэффициент трения полиформальдегида по стали очень низок (для сухих поверхностей $\sim 0,2$).

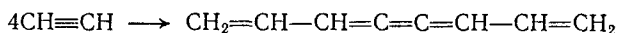
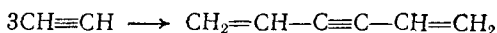
Полиформальдегид может перерабатываться в изделия методами литья под давлением, экструзией и другими, характерными для термопластов; например, инъекцию ведут обычно при 200—225 °С и давлении 775 кгс/см², причем температурный режим зависит от величины загрузки, конструкции цилиндра и пресс-формы; температура формы поддерживается в пределах 65—120 °С.

Из зарубежных марок полиформальдегида широко известен дельрин (США).

ПОЛИМЕРЫ АЦЕТИЛЕНА. ЭТИНОЛЬ. АСБОВИНИЛ

Обладая тройной связью, ацетилен очень легко полимеризуется, образуя в присутствии меди и при высоких температурах (около 250 °С) твердое пористое вещество — купрен. Благодаря низкой теплопроводности купрен может применяться как теплоизолятор.

В присутствии хлорида меди (I) и хлорида алюминия получают димер, тример и тетрамер ацетилена:



Димер ацетилена — винилацетилен — жидкость с т. кип. 5,5 °С. Винилацетилен является промежуточным продуктом в производстве синтетического каучука хлоропрена.

Дивинилацетилен — тример ацетилена — бесцветная жидкость с т. кип. 83,5 °С. Тример и тетрамер ацетилена являются отходами в производстве хлоропрена. Они легко полимеризуются с образованием смол, раствор которых в ксилольной фракции, известный под названием лак-этиноль, применяется для получения антикоррозионных покрытий. Лак-этиноль — легкоподвижная жидкость со стойким неприятным запахом плотностью 0,95 г/см³. Смоляная часть лака составляет до 50% от его массы и, в свою очередь, состоит примерно из 80% полимеров дивинилацетилена и 20% полимеров тетрамера ацетилена. Тример и тетрамер ацетилена могут оставаться в лак-этиноле в незаполимеризованном виде в количестве до 10% от его массы. Тример и тетрамер — соединения весьма нестабильные, способные к самоокислению с образованием нестойких перекисных соединений. Наличие тримера и тетрамера ацетилена, а также некоторого количества ненасыщенных связей у высших полимеров ацетилена придает этим соединениям как способность к дальнейшей полимеризации, так и легкую самоокисляемость. Образующиеся при этом перекисные соединения и обуславливают нестабильность лак-этиноля; для повышения стабильности к нему добавляют стабилизаторы: ингибиторы окисления и полимеризации. Стабилизаторы связывают поглощаемый жидкостью кислород и предохраняют полимеры ацетилена от окисления, однако и в присутствии стабилизаторов лак-этиноль не является стабильным материалом.

Растворенные в лаке полимеры при дальнейшей полимеризации становятся неплавкими и нерастворимыми, кислото- и щелочестойкими. Такая полимеризация протекает медленно при комнатной температуре и быстро — при нагревании.

Лак-этиноль может применяться для получения антикоррозионных покрытий по металлу, дереву и бетону. Покрытие этинолем подводной части судна позволяет экономить сурик и производить окраску зимой.

Основное применение этиноля — производство антикоррозионного материала асбовинила, который получается замешиванием этиноля с асбестом, причем образуется тестообразная масса. По легкой формуемости асбовиниловая масса аналогична фаолитовой, это и определило значительное сходство в технологии получения антикоррозионных футеровок асбовинилом и сырым фаолитом.

Замешивание этиноля с асбестом производится в двухлопастном смесителе с охлаждающей рубашкой. Лак-этиноль загружается в смеситель сразу, а асбест — в два-три приема. При перемешивании периодически меняют направление вращения лопастей. Замешанную асбовиниловую массу следует хранить в сухом прохладном помещении. Подобно отвержденной этинолевой пленке асбовинил после отверждения стоек к воздействию неокисляющих минеральных кислот, органических кислот, щелочей и ряда других сред.

Основное применение асбовинил нашел в качестве футеровочного материала. Сырую асбовиниловую массу наносят шпателями на тщательно очищенную стенку в несколько слоев, комбинируя их с покрытием этинолем. Начальный и промежуточные слои отверждают при обычной температуре или при нагревании, а после нанесения последнего лицевого слоя футеровку окончательно отверждают при нагревании.

Малогабаритные изделия могут отверждаться в термошкафах при ступенчатом подогреве от 20 до 130 °С в течение 50—70 ч.

СМОЛЫ И ПЛАСТМАССЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ И СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Глава IX

ФЕНОПЛАСТЫ

Под названием фенопласты объединяют пластические массы, изготовленные на основе фенолоальдегидных смол. Пространственная структура этих смол в отвержденном состоянии определяет жесткость, неплавкость и нерастворимость фенопластов. В сочетании с длиноволокнистым наполнителем фенолоальдегидные смолы образуют материалы с высокими механическими свойствами (волокниты, текстолиты и др.), которые широко применяются в машиностроении. Благодаря высоким электроизоляционным свойствам многие типы фенопластов используются в качестве электроизоляции. Следует отметить, однако, что сравнительно с полимеризационными пластиками, например полиэтиленом, фенопласты имеют обычно повышенный тангенс угла диэлектрических потерь, препятствующий их применению в качестве высокочастотной электроизоляции.

Производство фенопластов достигло высокой степени развития и продолжает увеличиваться, хотя темпы роста выпуска фенопластов уступают темпам развития производства ряда других поликонденсационных и особенно полимеризационных пластмасс, например полиэтилена.

ФЕНОЛЬНОЕ СЫРЬЕ

Важнейшим сырьем в производстве фенолоальдегидных смол являются фенолы (в том числе замещенные), крезолы, ксиленолы и резорцин.

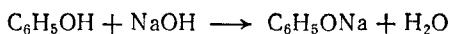
Фенол (оксibenзол C_6H_5OH) представляет собой бесцветные кристаллы с характерным запахом, т. пл. 42, т. кип. 181°C; плотность 1,08 г/см³. На воздухе фенол становится розовым, частично окисляясь. Примеси, например вода и крезолы, значительно снижают температуру плавления фенола. В холодной воде растворяется ~5% фенола, при нагревании же до 84°C фенол смешивается с водой во всех отношениях. Водный раствор щелочей легко

растворяет фенолы с образованием фенолятов. Фенол растворяется также в формалине, этиловом спирте, этиловом эфире, глицерине, бензоле, скипидаре, жирных кислотах и их эфирах.

Фенол ядовит. При попадании его внутрь организма противоядием служит сахарат кальция, при попадании же на кожу во избежание ожогов необходимо немедленно промыть пораженный участок спиртом и смазать специальной мазью. Наблюдается особая восприимчивость отдельных людей к действию паров фенола даже в минимальных концентрациях. В таких случаях на коже появляется экзема, что указывает на необходимость перевода на другую работу.

Фенол горит на воздухе сильнокоптящим пламенем.

Химическая активность фенола определяется наличием в его молекуле трех реактивных точек (помимо гидроксильной группы) — двух в орто- и одной в пара-положении к гидроксильной группе. Наличие последней придает фенолу некоторые спиртовые свойства — способность к образованию фенолятов и эфиров. Фенол обладает слабокислыми свойствами. С щелочными металлами он реагирует, образуя феноляты

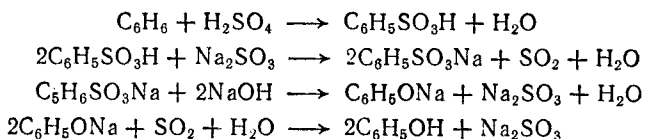


которые легко разлагаются даже слабыми кислотами, например угольной.

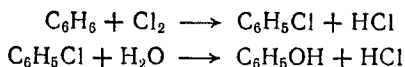
Для изготовления искусственных смол применяются как синтетический фенол, так и извлекаемый из каменноугольной смолы.

Синтез фенола в промышленности осуществляется на основе бензола четырьмя способами: сульфированием, хлорированием, окислительным хлорированием и кумольным.

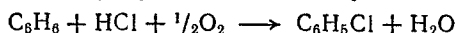
По методу сульфирования синтез фенола состоит из: 1) сульфирования бензола, 2) нейтрализации бензолсульфокислоты, 3) щелочного плавления и 4) разложения полученного фенолята натрия по схеме:



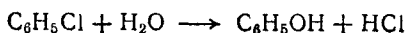
Распространенный в США хлорбензольный способ синтеза фенола состоит только из двух операций: хлорирования бензола и гидролиза полученного хлорбензола:



Более совершенным является синтез фенола методом окислительного хлорирования по реакции:

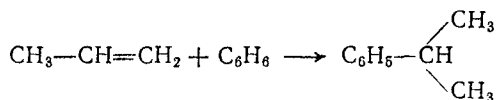


Полученный хлорбензол далее гидролизуется:

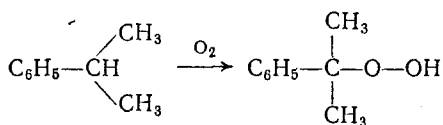


Главные достоинства этого метода, известного также под названием метода Рашига, — отсутствие расхода щелочи и хлора, так как для хлорирования применяют хлористый водород, являющийся отходом этого же процесса.

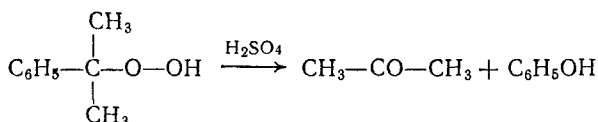
По кумольному способу фенол получается из бензола и пропилена через изопропилбензол (кумол) по схеме:



Изопропилбензол далее окисляется кислородом воздуха или техническим кислородом в гидроперекись:



При нагревании с серной кислотой гидроперекись разлагается с образованием фенола и ацетона:



Смесь фенола и ацетона разделяется ректификацией.

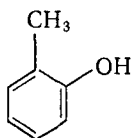
Этот способ, разработанный на основе исследований П. Г. Сергеева, Б. Д. Куржалова и Р. Ю. Удриса, — наиболее перспективный ввиду доступности и дешевизны пропилена, получаемого в большом количестве при пиролизе нефтепродуктов. Достоинством метода является также одновременное получение ценного продукта — ацетона.

Полученный одним из описанных способов фенол загружают в расплавленном виде в бочки, барабаны и цистерны и транспортируют на заводы-потребители.

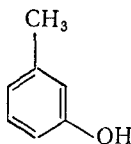
Помимо смол, фенол применяется для производства взрывчатых веществ, красителей, синтетических волокон, в качестве дезинфицирующего средства (карболовая кислота) и для других назначений.

Весьма распространенным фенольным сырьем являются крезолы.

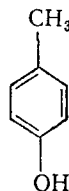
Крезол $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{OH}$ имеет три изомерные формы:



о-крезол



м-крезол



п-крезол

Как известно, фенол присоединяет формальдегид лишь в орто- и пара-положения к гидроксилу. Следовательно, наибольшей реакционной способностью обладает *m*-крезол, имеющий три подвижных водородных атома и образующий вследствие этого пространственные полимеры. *m*-Крезол кипит при 202,8 и застывает при $-10,6^{\circ}\text{C}$; *n*-крезол кипит при 202,5 и плавится при 36°C ; *o*-крезол кипит при 191,5 и плавится при 30°C . *o*- и *n*-Крезолы, имеющие лишь по два подвижных водородных атома, образуют линейные полимеры.

Ввиду трудности разделения часто применяется смесь всех трех изомеров, называемая *трикрезолом*. Трикрезол — жидкость плотностью 1,044 г/см³, кипящая в интервале $185\text{—}205^{\circ}\text{C}$, в зависимости от процентного содержания изомеров и примесей. Трикрезол растворим в спирте, эфире и щелочных растворах, в воде растворяется $\sim 2,5\%$ трикрезола; его физиологические свойства аналогичны свойствам фенола. Для получения трикрезола используется фракция каменноугольной смолы, кипящая в пределах $160\text{—}250^{\circ}\text{C}$, которую очищают путем охлаждения и отстаивания от большей части нафталина. Эта фракция обрабатывается водной щелочью. Полученные феноляты и крезоляты переходят в раствор, а летучие маслообразные вещества отгоняются с водяным паром. Щелочной раствор фильтруется для отделения смолообразных примесей и разлагается двуокисью углерода с выделением свободных фенолов, которые затем разделяются фракционной перегонкой на фенол, трикрезол и ксиленол.

Ксиленол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ существует в виде шести изомеров. Технический ксиленол — смесь изомеров — представляет собой вязкую маслянистую жидкость от коричневого до черного цвета с сильным неприятным запахом плотностью 1,04 г/см³.

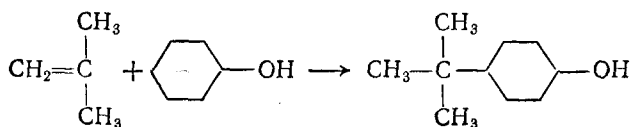
Основным источником получения ксиленола являются крезольные фракции смол, образующихся при термической обработке топлив.

Ксиленол растворяется в 10% водном растворе щелочи и кипит при $200\text{—}220^{\circ}\text{C}$. По токсичности превосходит фенол и крезол.

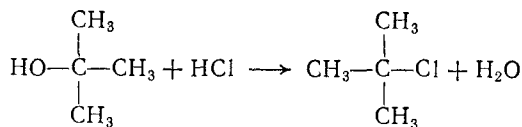
Резорцин $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ — белое кристаллическое вещество с т. пл. $110,5$, т. кип. 276°C , растворимое в воде, спирте, эфире и глицерине.

Для получения резорцина бензол сульфатируют до образования *m*-бензолдисульфокислоты, которую переводят в кальциевую, а затем натриевую соль. Последнюю сплавляют с едким натром. Водный раствор полученного плава подкисляют, при этом выделяется резорцин.

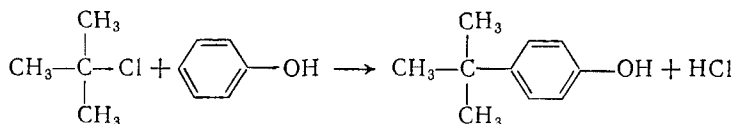
Замещенные фенолы получают алкилированием фенола, которое может проводиться различными способами. Например, изобутилфенол получают взаимодействием изобутилена и фенола:



Другой способ — взаимодействие *трет*-бутилового спирта с хлористым водородом:



Полученный изобутилхлорид взаимодействует с фенолом, образуя изобутилфенол:



Кроме *трет*-бутилфенола применяются амилфенол, гексилфенол и оксидифенил. Замещенные фенолы находят применение для получения так называемых 100%-ных смол, не совмещаемых с канифолью.

Ввиду дефицитности синтетического фенола используются также фенолы, получаемые при разгонке каменноугольного, торфяного, буроугольного, сланцевого дегтя и т. п. Наибольшее применение имеют торфяные фенолы (получаемые из торфяного дегтя). Торфяные фенолы содержат большое количество примесей и по реакционной способности и качеству получаемой на их основе смолы значительно уступают синтетическому фенолу.

АЛЬДЕГИДЫ

В качестве альдегидного сырья наиболее широко применяются формальдегид и фурфурол.

Формальдегид CH_2O — бесцветный газ с резким запахом, раздражающе действующий на слизистые оболочки. Вдыхание больших количеств формальдегида может привести к смерти: попадая на кожу, он омертвляет верхний кожный покров, так как обладает сильным дубящим действием. Формальдегид кипит при -21 , плавится при -92°C и хорошо растворяется в воде.

Формальдегид обычно применяется в виде водного раствора — формалина. Примерный состав технического 37%-ного формалина (вес. %):

CH_2O	37
CH_3OH	7—12*
HCOOH	0,1
H_2O	Остальное

* Повышенное содержание метанола относится к зимнему периоду.

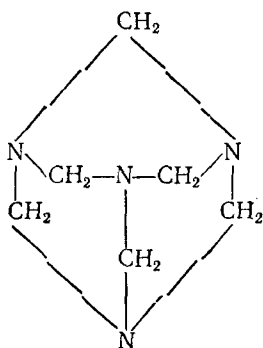
При комнатной температуре в присутствии воды (37—40%-ный водный раствор) формальдегид легко образует полимеры в виде белого порошкообразного вещества, представляющего собой сложную смесь полиоксиметиленгликолей общей формулы $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Вероятно, полиоксиметиленгликоли образуются при поликонденсации гидратированного формальдегида — метиленгликоля HOCH_2OH . Полиоксиметиленгликоли легко разлагаются при нагревании в присутствии серной кислоты. Обычно $n = 8 \div 100$.

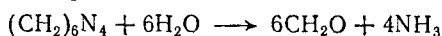
Такие полимеры формальдегида называются параформальдегидами (параформом). Образования параформа следует избегать, так как выпавший порошок забивает трубы, насосы и весьма осложняет дозировку формалина. Чтобы предотвратить полимеризацию формальдегида, не допускают охлаждения формалина, систематически перемешивают его и добавляют метанол. Однако присутствие в формалине метанола нежелательно, так как он полностью теряется при изготовлении смолы и тормозит процесс смолообразования. В более разбавленных растворах формальдегида параформ не выпадает, поэтому иногда применяют безметанольный 30%-ный формалин.

Технический параформ применяется в качестве заменителя формалина. Он получается выпариванием формалина под вакуумом и представляет собой белый аморфный порошок с т. пл. $\sim 170^\circ\text{C}$. Параформ не растворяется в холодной воде и этиловом спирте, но растворяется в разбавленных кислотах и теплых щелочных растворах.

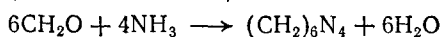
Гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, называемый также уротропином



бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и плохо — в этиловом спирте. При нагревании он улетучивается, а в присутствии воды разлагается:

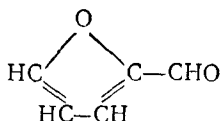


Гексаметилентетрамин получается взаимодействием аммиака с формальдегидом (газовый способ):



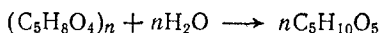
Газообразные формальдегид и аммиак барботируют через реактор, заполненный насыщенным раствором уротропина. Процесс ведется при 70°C и остаточном давлении 360 мм рт. ст. Образующийся уротропин выпадает в виде кристаллов и отводится из реактора на центрифугирование.

Фурфурол $C_5H_4O_2$

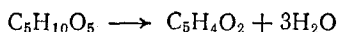


представляет собой жидкость с характерным запахом ржаного хлеба. Чистый фурфурол — бесцветная жидкость плотностью $1,159 \text{ г/см}^3$, кипит при 162 , плавится при $-36,5^\circ\text{C}$. При хранении фурфурол осмоляется и темнеет. Частично ($\sim 18\%$) растворяется в воде и хорошо смешивается со спиртом. Фурфурол получается гидролизом сельскохозяйственных отходов, содержащих пентозаны, например подсолнечной лузги, отрубей, соломы, кукурузных головок и т. д.

Пентозансодержащее сырье гидролизуется при нагревании с $0,5\%$ -ной серной кислотой по реакции:



Продукт гидролиза, содержащий пентозу, подвергается затем дегидратации:



Наиболее распространенный прямой метод получения фурфуrolа заключается в смачивании измельченного растительного сырья небольшим количеством воды, содержащей минеральную кислоту, и нагревании в автоклавах при $150\text{--}180^\circ\text{C}$ острым паром, который непрерывно проходит через сырье, увлекает образующийся фурфурол и уносит его в конденсатор.

ОБРАЗОВАНИЕ ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

При конденсации фенолов с альдегидами, в зависимости от природы исходного сырья и условий реакции, могут быть получены либо *термопластичные*, либо *терморезактивные* смолы. Первые в процессе получения пластмасс на их основе под влиянием соответствующих добавок становятся терморезактивными и дают пространственные полимеры. В промышленности термопластичные фенолоформальдегидные смолы известны под названием *новолачных*, а терморезактивные — *резольных*. Плавкая и растворимая в начальной стадии терморезактивная смола называется *резолом* или смолой в стадии А. При нагревании резол переходит вначале в стадию В, или *резитол*, а затем в конечную стадию С, или *резит*.

Резитол, т. е. смола в промежуточной стадии В, не плавится, а только размягчается при нагревании; под действием растворителей резитол набухает, но не растворяется.

В конечной стадии С смола совершенно нерастворима и не размягчается при нагревании. Резит обладает высокими механическими, электроизоляционными и антикоррозионными свойствами, которые и определили исключительно широкое применение резольных материалов во всевозможных отраслях техники.

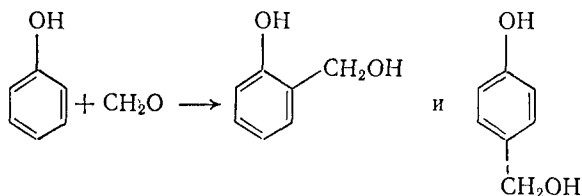
Рецептуры новолачных и резольных смол отличаются соотношением фенола и формальдегида и видом катализатора.

Для получения новолачных смол требуется мольное отношение фенола к формальдегиду > 1 и наличие кислого катализатора.

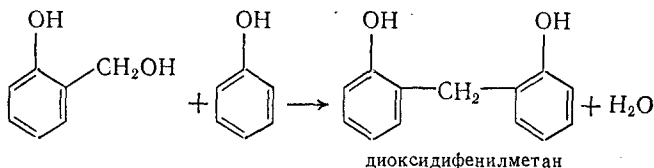
Для получения же резольных смол необходимо мольное отношение фенола к формальдегиду ≤ 1 , причем фенольное сырье должно иметь не меньше трех реактивных точек, и наличие основного катализатора. (В определенных условиях возможно получение резольных смол и при кислых катализаторах.)

Процесс образования фенолоальдегидных смол весьма сложен. Ниже приводится механизм поликонденсации, выведенный на основании работ Кебнера и Ваншейдта и являющийся в настоящее время общепризнанным.

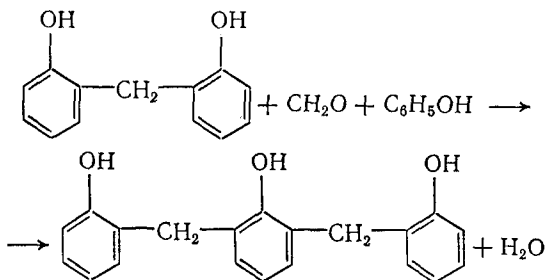
При взаимодействии фенола с формальдегидом в мольном соотношении 1:1 вначале образуются *n*- и *o*-оксисбензиловые спирты:



Дальнейшее направление реакции определяется ее условиями, в основном величиной pH. В кислой среде, при которой происходит новолачная поликонденсация, фенолоспирты неустойчивы и образуют диоксифенилметан:



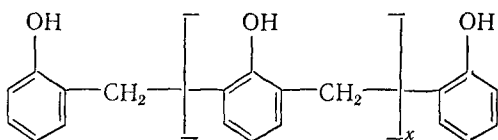
Реагируя далее с формальдегидом и фенолом, диоксифенилметан образует трехъядерное соединение:



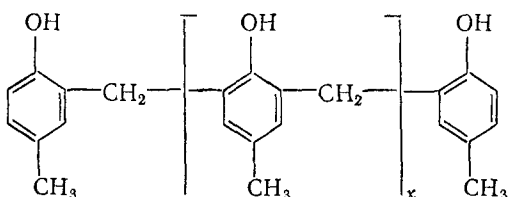
Аналогичным образом получают и четырехъядерные и высшие производные диоксифенилметана.

Новолачная смола представляет собой полимергомологическую смесь производных диоксидифенилметана и выражается следующей общей формулой, где x обычно в пределах от 5 до 7:

для фенольной смолы

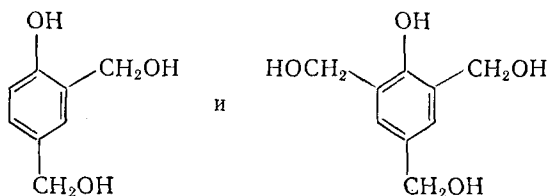


для крезольной

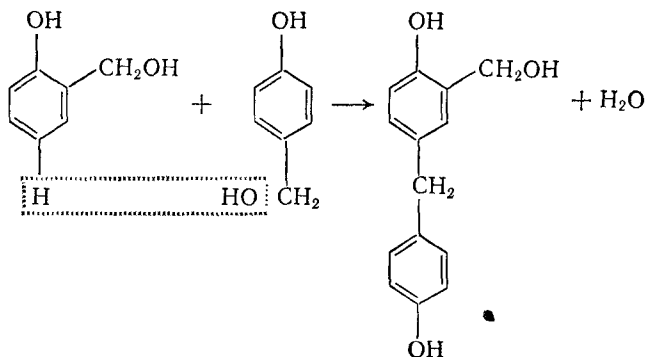


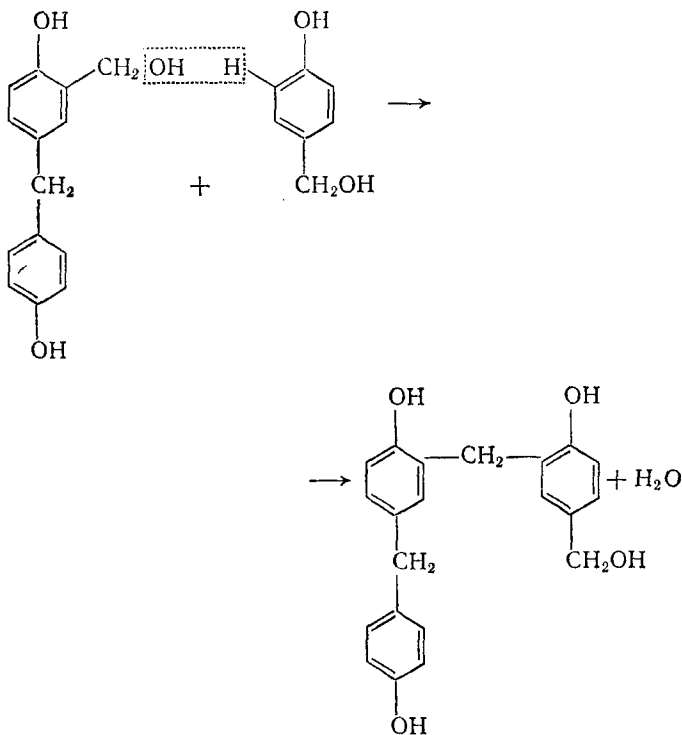
При обычных условиях новолачной конденсации присоединение формальдегида к фенольному ядру происходит в значительной части в пара-положение и приведенный химизм является упрощенным. Ортоноволаки, т. е. фенолоформальдегидные полимеры с присоединением только в орто-положение, получают лишь при специальных методах конденсации. Они представляют значительный интерес благодаря регулярному строению и возможности получения сравнительно высокомолекулярных соединений.

При избытке формальдегида в основной среде могут получаться ди- и триметилольные производные фенола:

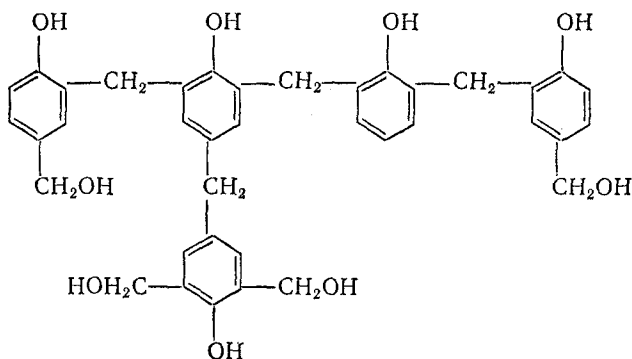


В дальнейшем фенолспирты взаимодействуют с образованием двух- и трехъядерных соединений:





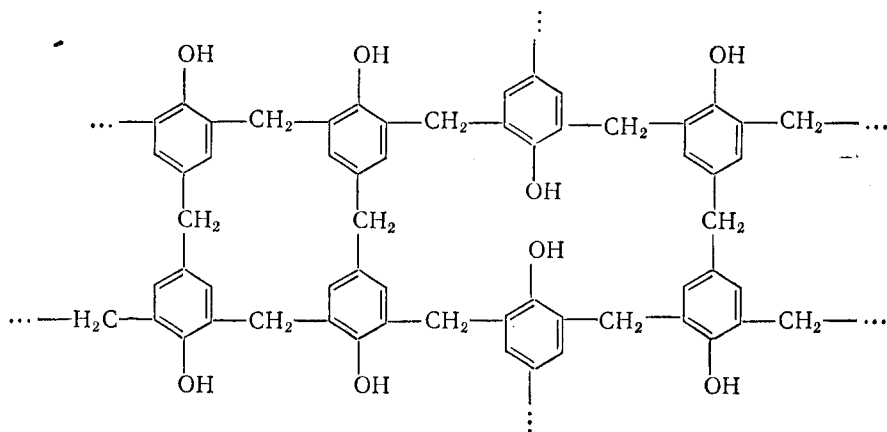
При взаимодействии полифенолов с формальдегидом происходит дальнейшее образование метилольных групп $-\text{CH}_2\text{OH}$, которые связывают фенольные ядра разных молекул метиленовыми ($-\text{CH}_2-$) мостиками с образованием многоядерных полифенолов, например:



Смесь метилольных производных полифенолов представляет собой смолу в стадии А, т. е. резол.

Метилольные производные полифенолов могут конденсироваться далее в сшитые, сетчатые полимеры, образующие резит,

Строение резитов можно приближенно представить формулой:



ВЗАИМНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ НОВОЛАЧНЫХ И РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ

Резольные смолы можно получать не только непосредственной резольной конденсацией, но и из новолачной смолы. Такой двухстадийный процесс получения резольных смол выгоден тем, что конденсация и сушка новолачных смол могут быть проведены значительно глубже, чем для резольных смол, которые при затянувшейся варке или сушке могут преждевременно перейти в неплавкое и нерастворимое состояние.

Перевод новолачных смол в резольные можно осуществить обработкой новолачной смолы формальдегидом или его производными. Формалин для этого применяется сравнительно редко, так как введение в новолачную смолу содержащихся в формальдегиде воды и метанола нежелательно. Чаще всего новолачные смолы переводят в резольные добавкой гексаметилентетрамина. Химизм перевода новолачной смолы в резольную действием уротропина точно не выяснен. Прежде полагали, что механизм действия гексаметилентетрамина заключается в его разложении водой с образованием свободного формальдегида, который вступает в реакцию, и свободного аммиака, который катализирует процесс. По другой теории фенол и новолак дают с гексаметилентетрамином промежуточное аминсоединение, от которого затем азот полностью отщепляется в виде аммиака. Однако эти теории находятся в противоречии с экспериментальными данными, согласно которым: 1) процесс перевода новолачной смолы в резольную гексаметилентетрамином протекает не только в водной, но и в безводной и в спиртовой среде и 2) часть азота остается в смоле.

Более вероятно предположение, что при воздействии гексаметилентетрамина на новолачную смолу вначале происходит связывание фенольных ядер в линейные цепи метиленовыми группами, а затем сшивка линейных молекул в пространственные полимеры группами $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$.

Для перевода новолачной смолы в терморезистивную пользуются также параформом.

Обратный процесс, т. е. переход резольной смолы в новолачную, встречается лишь в исключительных случаях, например, если неправильная дозировка в производстве новолачной смолы привела к получению резольной смолы. Резол может быть переведен в новолак воздействием фенола или его заменителей, в первую очередь крезолов.

Весьма важен вопрос перевода резита в резольную или новолачную смолу, так как это позволило бы использовать значительные отходы пластмасс. Этого можно достигнуть обработкой резита в автоклаве фенолом при повышенных температуре и давлении. Однако большой расход фенола, нестандартность продукта и другие отрицательные стороны этого процесса делают его нерентабельным. Единственным способом рентабельного использования резитовых отходов в настоящее время является добавка его к пресс-материалам в количестве до 7% от массы пресс-порошка.

ПРОИЗВОДСТВО НОВОЛАЧНЫХ СМОЛ ПЕРИОДИЧЕСКИМИ СПОСОБАМИ

Сырьем для получения новолачных смол обычно служат фенол, крезолы, ксиленолы и их смеси; в качестве альдегидного сырья чаще всего применяется формалин, содержащий 40 объемн. % CH_2O , а как катализатор — соляная, щавелевая и другие кислоты. Преимуществом соляной кислоты является наибольшая каталитическая активность и летучесть. Значительно реже (например, при изготовлении фенололигниновых и фенолодревесных смол) применяется серная кислота, нелетучая и менее активная в качестве катализатора. Соляная и серная кислоты обладают сильным корродирующим действием; щавелевая и фосфорная кислоты слабо диссоциированы, поэтому они как катализаторы малоактивны и обуславливают спокойно протекающую, легко управляемую реакцию конденсации. Смолы получаются при этом более светлыми и светостойкими. Ввиду слабой активности этих кислот их приходится брать в больших количествах.

Каталитическое действие оказывает также муравьиная кислота, всегда присутствующая в формалине.

Мольное соотношение фенола и формальдегида берут обычно равным 7 : 6, что соответствует 27,4 г формальдегида на 100 г фенола. Повышенное содержание фенола в реакционной смеси увеличивает расходный коэффициент по фенолу, повышает содержание свободного фенола в готовой смоле, снижает средний молекулярный вес смолы и ее температуру размягчения. Снижение относительного содержания фенола в смеси может привести к образованию неплавких смол типа резита.

Основные операции в производстве новолачных смол: 1) подготовка сырья (фенола, формалина и катализатора); 2) приготовление реакционной смеси; 3) конденсация (варка), приводящая

к образованию водной смолы; 4) сушка (или выпарка) до получения безводной смолы и термообработка ее; 5) слив, охлаждение и измельчение смолы.

Подготовка сырья. Основной операцией в подготовке сырья является плавление фенола, производимое различными способами, из которых промышленное значение получили выплавление острым водяным паром, горячим фенолом, плавка в водяных и воздушных камерах и цистернах.

Вылавка в цистернах применяется при транспортировке фенола в цистернах, обогреваемых паровыми змеевиками. Когда цистерна поступает на завод-потребитель, то внутрь змеевика подается обогревающий пар и расплавленный фенол перекачивается центробежным насосом специальной конструкции (установленным внутри цистерны) в стационарную заводскую цистерну, по конструкции аналогичную железнодорожной цистерне.

При перевозке на сравнительно недалекие расстояния можно использовать не обогреваемые, но снабженные теплоизоляцией цистерны.

По механизации процесса, герметизации его и производительности выплавку в цистернах можно считать лучшим способом плавления фенола.

Жидкий фенол, содержащий $\sim 10\%$ воды, не застывает при транспортировке, и поэтому его не нужно плавить. Наличие в феноле $10-15\%$ воды не сказывается заметно на ходе смолообразования при конденсации с 40% -ным формалином. Но при употреблении 30% -ного формалина применение водного фенола нежелательно, так как происходит слишком сильное разбавление реагентов и скорость реакции уменьшается.

Формалин обычно транспортируется в алюминиевых цистернах, бочках или стеклянных бутылках. На заводе-потребителе формалин перекачивается центробежными насосами в хранилище, изготовленное из алюминия.

Для дозировки фенола и формалина применяются объемные и весовые мерники. Последние обеспечивают большую точность дозировки и поэтому более целесообразны.

Подготовка катализатора — соляной кислоты — сводится к получению 10% -ного водного раствора HCl . Катализатор в данном случае добавляется частями во избежание слишком бурной реакции. Приготовление реакционной фенолоальдегидной смеси может производиться в алюминиевых смесителях или непосредственно в варочном котле.

Получение фенолоальдегидных смол. В настоящее время известны два периодических способа изготовления фенолоальдегидных смол — моно- и диаппаратный.

По моноаппаратному способу конденсацию и сушку проводят в одном аппарате. В таком случае упрощается аппаратура и технологический процесс, так как отсутствует операция слива водной смолы из варочного котла в сушильный. Однако для конденсации и сушки к конструкции реактора предъявляются противоположные требования. Так, для быстрой сушки требуется большое зеркало испарения и небольшая высота аппарата. Конденсация же, наоборот, лучше протекает в высоких и нешироких аппаратах, так как

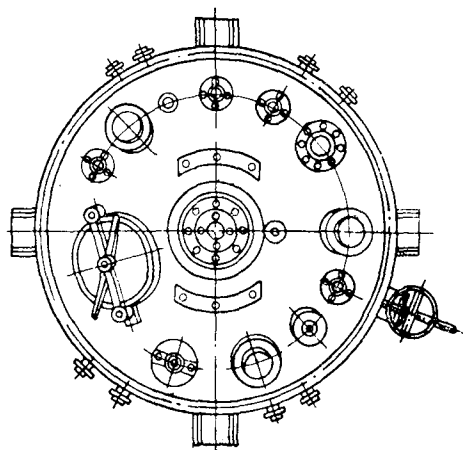
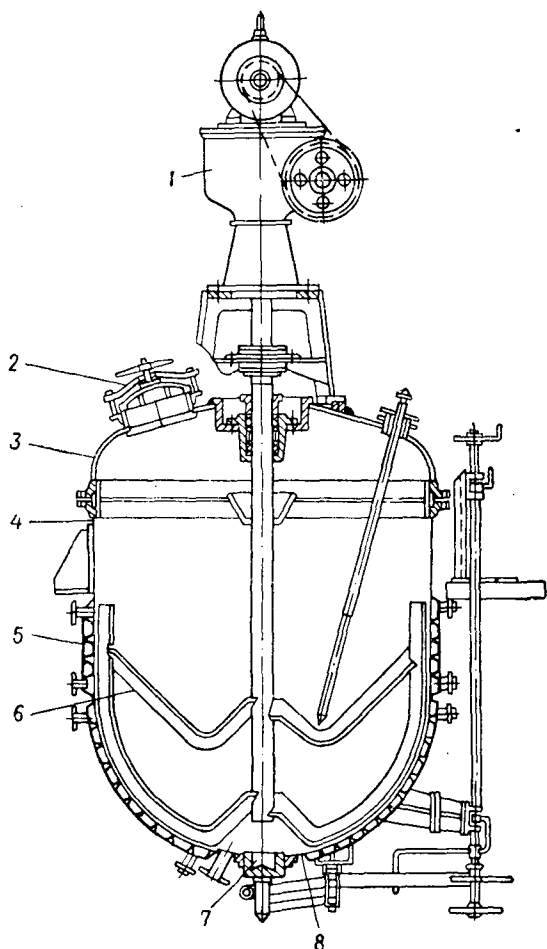


Рис. 36. Реактор для производства сухих новолачных смол:
 1 — планетарный привод; 2 — люк для чистки реактора; 3 — крышка; 4 — корпус; 5 — паровая рубашка; 6 — мешалка; 7 — сливное устройство; 8 — днище.

уменьшается опасность переброса жидкости из котла в холодильник в наиболее бурный период экзотермической реакции.

По диаппаратному способу конденсацию и сушку проводят в различных аппаратах. Для конденсации применяют неширокие и высокие аппараты, а для сушки — низкие и широкие.

Диаппаратный способ имеет несколько вариантов, из которых наиболее распространена установка из одного варочного и двух или более сушильных аппаратов. Продукт конденсации сливают в

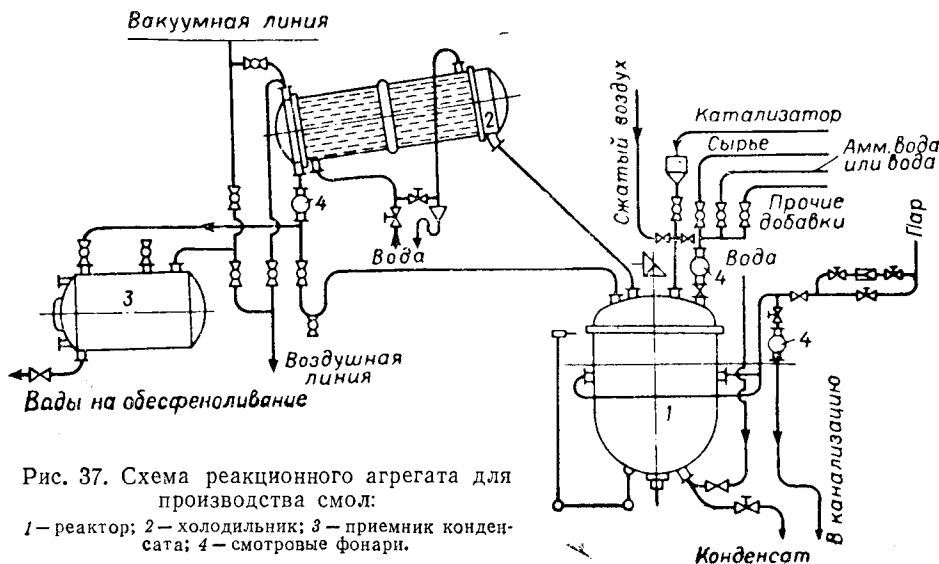


Рис. 37. Схема реакционного агрегата для производства смол:

1 — реактор; 2 — холодильник; 3 — приемник конденсата; 4 — смотровые фонари.

сушильные котлы непосредственно из варочных аппаратов или же вначале перегружают в конические отстойники. После отстаивания воду сливают, а нижний слой — водную смолу — подают в сушильные котлы.

В настоящее время основным способом является моноаппаратный; диаппаратный применяется довольно редко, так как, наряду с большей сложностью самого процесса и аппаратуры, он дает большие потери и, следовательно, меньший выход смолы.

Варочно-сушильный реактор (рис. 36) для изготовления новолачной смолы по моноаппаратному способу представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат со сферическим днищем, изготовленный из легированной стали, биметалла или никеля (для более светлых и светостойких смол).

Днище реактора и его цилиндрическая часть покрыты паровой рубашкой.

Для интенсификации производства новолачных смол более целесообразна рубашка с штампованными отверстиями, которая позволяет применять пар давлением до 20 кгс/см² при толщине стенки реактора 14 мм и рубашки 11 мм.

Повышение давления и, следовательно, температуры пара ускоряет и углубляет процесс сушки.

Реактор снабжен якорной или рамной мешалкой, делающей 40—60 об/мин. Эти мешалки обеспечивают хороший теплообмен реакционной массы со стенками реактора и препятствуют перегреву смолы, так как удаляют ее со стенок. Электродвигатель и редуктор к мешалке, а также два смотровых окна (одно для освещения, а другое для наблюдения за реакционной смесью) располагают на крышке реактора. Кроме того, имеются штуцеры для отвода пара в холодильник, для взятия проб, для вакуумметра, манометра, измерителя температуры, предохранительного клапана и дыхательной линии.

Для осмотра и чистки реактора на крышке имеется люк, а в нижней части — широкий штуцер для слива готовой смолы.

Варочно-сушильный реактор соединен с холодильником, который работает как обратный при конденсации и переключается на прямой при сушке. Холодильники установлены вертикально или наклонно; в последнем случае требуется меньшая высота помещения (рис. 37).

Объем реакторов и коэффициент их заполнения непрерывно увеличиваются. В настоящее время для производства новолачных смол применяют реакторы емкостью до 10—15 м³ при коэффициенте заполнения 0,75—0,8.

Холодильник соединен со сборником конденсата, а сборник — с вакуум-насосом. Между сборником и вакуум-насосом обычно устанавливают ресивер, который предохраняет вакуум-насос от попадания брызг и выравнивает вакуум в системе. Ресивер необходим при поршневых вакуум-насосах, создающих неравномерный отсос и имеющих клапаны, засорение которых нарушает работу насоса.

Обычно для производства новолачной смолы применяется следующая рецептура (вес. ч.):

Фенол	100
Формальдегид	27,4
Соляная кислота (в пересчете на HCl)	0,3

Из весовых мерников фенол и формалин сливают в реактор и через воронку добавляют половину соляной кислоты, открывают кран на воздушнике и конденсатор переключают на обратный. Сырье с катализатором перемешивают в течение 10 мин и отбирают пробу для определения pH смеси.

Если pH соответствует регламенту ($pH = 1,6 \div 2,2$), то в рубашку реактора пускают пар давлением 1,0—1,5 кгс/см² и при работающей мешалке в течение 30—45 мин нагревают смесь до 70—75°C. Дальнейший подъем температуры происходит за счет экзотермической реакции, тепловой эффект которой равен 140 ккал на 1 кг реагирующего фенола. Внешний признак наступления экзотермической реакции — появление характерных «змеек» на поверхности реакционной смеси. При достижении 90°C мешалку останавли-

ливают и в рубашку подают охлаждающую воду для предотвращения слишком бурной реакции. Когда установится равномерное кипение, прекращают впуск охлаждающей воды, снова включают мешалку и добавляют вторую порцию соляной кислоты *. Через 10—15 мин реакция ослабевает и возобновляется пуск пара в рубашку.

Общая длительность процесса варки $\sim 1,5$ ч с момента помутнения смеси. Конец варки определяется по плотности эмульсии, которая должна быть в пределах $1,17\text{--}1,2$ г/см³, в зависимости от

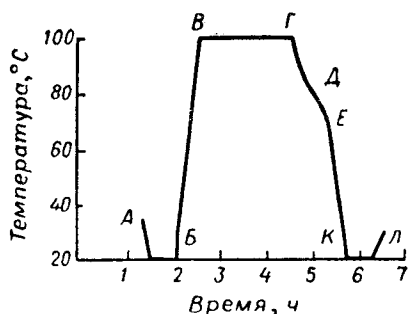


Рис. 38. Температурная кривая варки (конденсации) новолачной смолы:

АВ—загрузка сырья и перемешивание с катализатором; *ВВ*—нагревание до кипения; *ВГ*—период кипения; *ГД*—охлаждение под вакуумом; *ДЕ*—перегрузка смолы на сушку; *ЕКЛ*—период осмотра аппарата и начало следующей загрузки.

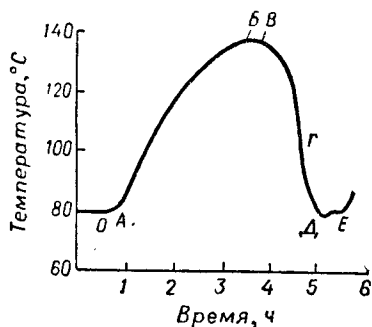


Рис. 39. Температурная кривая сушки новолачной смолы:

ОА—сушка при постоянной температуре; *ОБ*—период подъема температуры; *БВ*—период максимальной температуры; *ВГ*—выгрузка смолы и осмотр котла; *ГДЕ*—выгрузка котла.

природы фенольного сырья. Кроме того, определяют способность смолы к желатинизации при нагревании на плитке до 200°C . Если происходит «зарезинивание», т. е. желатинизация пробы в данных условиях, то это указывает, что полученная водная смола имеет терморезинивный характер (возможно, из-за неправильной дозировки) и режим сушки должен быть иной, чем для новолачной смолы.

При переходе на сушку обратный холодильник переключается на прямой и включается вакуум-насос. Во избежание переброса смолы в холодильник вакуум увеличивают постепенно. Вначале вакуум уменьшается из-за значительного выделения паров и частичного проскока их через конденсатор. К концу сушки вакуум увеличивается до 700 мм рт. ст. и выше. Температуру смолы посте-

* Если вместо соляной применяется щавелевая кислота, то она загружается в количестве 1% от массы фенола в виде водного 50%-ного раствора и в один прием, так как процесс тогда протекает спокойнее.

пенно повышают до 135—140°C в конце сушки. После собственно сушки, т. е. удаления летучих, следует выдержка при повышенной температуре (термообработка). Конец сушки и термообработки определяется по температуре каплепадения (по Уббелоду) в пределах 95—105°C. В готовую смолу вводят смазку (для некоторых видов пресс-порошков), перемешивают в течение 15—20 мин и смолу сливают.

Режим конденсации и сушки контролируется путем сопоставления получаемых кривых со стандартными (рис. 38, 39).

Так как приведенные кривые получены на термографе, то по термографу же удобно и контролировать процесс, сверяя кривую ведущегося процесса с кривой стандартного.

Слив новолачной смолы из аппаратов сравнительно небольшой емкости часто производится на охлаждаемый пол или в противни, которые устанавливают под сливным штуцером котла один над другим. Все противни, кроме нижнего, имеют в днище переливные трубки, поэтому смола при сливе заполняет все расположенные под сливным штуцером противни.

Для крупных аппаратов целесообразнее сливать смолу на охлаждаемые валки или на ленточный транспортер.

Затвердевшая новолачная смола поступает на щековую дробилку для измельчения, после чего затаривается в мешки.

Выход смолы по фенолу 105—110%.

Имеются и другие варианты проведения поликонденсации. Так, можно проводить поликонденсацию в вакууме, что облегчает управление процессом, так как при этом исключается возможность бурного вскипания и переброса смолы в холодильник и можно вводить сильнодействующий катализатор в один прием.

Поликонденсацию новолачной смолы можно проводить также в автоклаве при высокой температуре без добавления катализатора. При этом катализатором служит муравьиная кислота, всегда содержащаяся в формалине. Однако такая смола содержит повышенное количество свободного фенола. Поэтому автоклавный метод для получения фенолоформальдегидных смол не имеет существенного значения. Но в случае использования альдегидов с пониженной активностью, например ацетальдегида, масляного альдегида и фурфурола, автоклавный метод с применением катализаторов имеет определенные преимущества, так как давление ускоряет процесс поликонденсации.

В тех случаях, когда требуется пониженное содержание свободного фенола, его отмывают водой (после варки) или из высушенной смолы отгоняют с водяным паром.

Новолачная смола применяется главным образом для получения пресс-порошков. Некоторые количества новолачной смолы расходуются для приготовления лаков. Для этого смолу после сушки растворяют в спирте в самом варочно-сушильном аппарате. Выпускаемая в СССР лаковая смола идитол используется для получения мебельных лаков.

ПРОИЗВОДСТВО РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ ПЕРИОДИЧЕСКИМИ СПОСОБАМИ

Обычным сырьем для производства резольных смол является фенол и формалин. Кроме того, в качестве фенольного сырья применяются трикрезол и ксиленолы.

Отношение количества молекул фенола к количеству молекул формальдегида чаще всего 6:7; в этих случаях в качестве катализатора применяют водный аммиак. При других соотношениях фенола и формальдегида катализатором часто служат едкий натр, едкое кали и едкий барий.

Резольные смолы выпускаются твердыми, а также в виде лаков и жидких эмульсионных смол.

Производство твердых резольных смол и резольных лаков

Технологический процесс производства резольных смол состоит из подготовки сырья, приготовления реакционной смеси, конденсации и сушки смолы, т. е. в значительной степени аналогичен производству новолачных смол.

Обычная рецептура: 100 вес. ч. фенола на 37 вес. ч. формальдегида и 1—1,5 вес. ч. аммиака.

Катализатор вводится в один прием, так как экзотермичность резольной конденсации значительно слабее новолачной ~ 80 ккал на 1 кг реагирующего фенола.

По моноаппаратному способу резольные смолы получают в варочно-сушильном аппарате (рис. 40), который по конструкции аналогичен варочно-сушильному аппарату для получения новолачных смол, но снабжен обычной паровой рубашкой, так как резольные смолы сушат при более низком давлении греющего пара. В варочно-сушильный аппарат, который ввиду основного характера катализатора изготавливается из углеродистой стали, загружают фенол, формалин и катализатор. Смесь подогревают до $70\text{--}75^\circ\text{C}$, а затем подачу пара прекращают, и дальнейшее повышение температуры до $90\text{--}92^\circ\text{C}$ происходит за счет экзотермичности реакции. Контроль процесса ведется по определению температуры помутнения и по вязкости. По окончании поликонденсации аппарат переключают на сушку, которую проводят при вакууме 760 мм рт. ст. и выше (к концу сушки) и температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ вначале, с кратковременным повышением до $90\text{--}100^\circ\text{C}$ к концу сушки.

Сушка резольной смолы — операция весьма ответственная, так как при несоблюдении режима (перегрев смолы, затянувшаяся сушка) возможна желатинизация массы в реакторе («образование козла»). Это явление весьма нежелательно не только из-за порчи продукта, но и потому, что удаление массы из реактора — весьма трудоемкая и вредная операция, так как она проводится вручную. Контроль процесса сушки ведут по времени желатинизации смолы при 150°C ; течение же процесса контролируют по

кривым, вычерчиваемым термографом или вакуумографом, при этом фактическая кривая должна соответствовать контрольной (рис. 41). Высушенную смолу сливают, причем во избежание преждевременной желатинизации слитой смолы необходимо обеспечить ее быстрое охлаждение. Для этого пригодны вагоны-холодильники, т. е. тележки, на которых расположены вертикальные полые металлические плиты. В одни полости плит заливают смолу, а в соседние вводят охлаждающую воду. Когда смола охладится и затвердеет, плиты разнимают и выгружают твердую смолу.

Для получения лака высушенную резольную смолу растворяют в этиловом спирте, который по окончании процесса сушки заливают непосредственно в варочно-сушильный аппарат. Перед растворением прекращают пуск пара в ру-

Рис. 40. Реактор для производства резольных смол и лаков:
 1—корпус; 2—крышка; 3—рубашка; 4—мешалка; 5—редуктор; 6—электродвигатель.

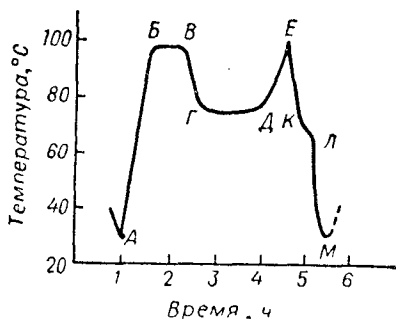
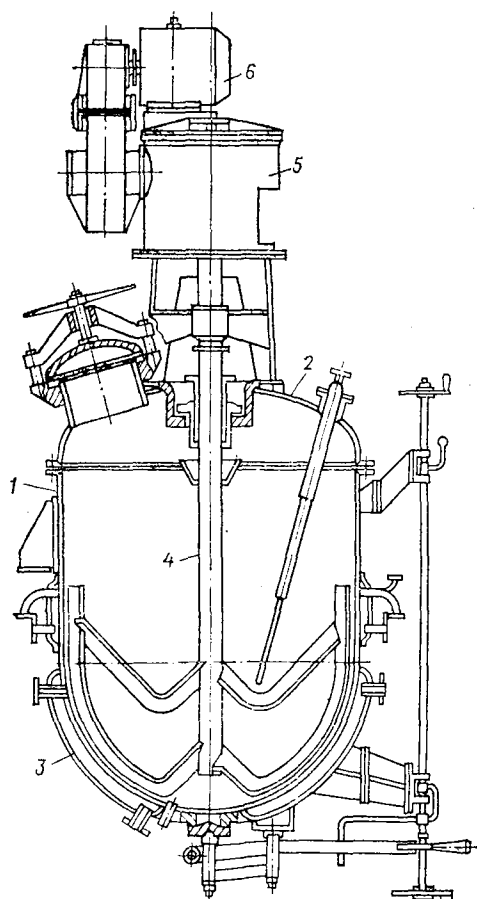


Рис. 41. Температурная кривая получения резольных смол:

АБ—нагревание до кипения; БВ—период кипения; ВГ—перевод на сушку под вакуумом; ГД—сушка при постоянной температуре; ДЕ—период конца сушки; ЕК—растворение; КЛ—выгрузка лака; ЛМ—осмотр котла и начало новой загрузки.

башку котла и конденсатор при выключенном вакууме переключают на обратный.

Нередко проводят совместную конденсацию формальдегида с фенолом и анилином. Полученные таким образом новолачные и резольные смолы являются основой для получения прессованных изделий с повышенными диэлектрическими свойствами. Отрицательное

свойство анилинофенолоформальдегидных смол — их способность к самовозгоранию в процессе изготовления и при сливе.

Применяются резольные смолы для изготовления пресс-порошков, текстолита и антикоррозионных лаков.

Производство эмульсионных смол

Для получения эмульсионных смол в реактор загружают фенол (или крезол) и формалин, а затем добавляют катализатор — обычно едкий барий. Реакционную смесь подогревают до 50—60 °С. Дальнейший подогрев до 70—80 °С происходит за счет экзотермичности процесса при выключенном нагреве. Температура смеси поддерживается в указанных пределах до достижения вязкости 180—200 сП. В случае необходимости реактор охлаждают подачей в его рубашку холодной воды.

По достижении заданной вязкости реакционную смесь охлаждают до 30—45 °С и конденсат спускают в отстойник, где происходит отделение надсмольной воды — верхнего слоя. Иногда применяют частичную сушку смолы под вакуумом до вязкости 400 сП и слегка разбавляют ее ацетоном. Полученные эмульсионные смолы во избежание быстрого повышения вязкости в результате дальнейшего самопроизвольного процесса поликонденсации хранят в охлаждаемых аппаратах.

В производстве пресс-материалов с длинноволокнистым наполнителем часто применяют смолу К-6, получаемую конденсацией фенола с формалином в присутствии катализатора — едкого натра.

В этом случае смесь фенола, формалина и катализатора выдерживают при температуре кипения в течение 1 ч 40 мин. Затем реакционную смесь путем подачи воды в рубашку охлаждают до 70—80 °С и выдерживают при этой температуре до достижения вязкости 400—1000 сП, после чего смолу охлаждают до 30—35 °С и сливают сначала в отстойник, где она отделяется от воды, а потом в охлаждаемый сборник.

Готовая смола К-6 содержит до 9% свободного фенола и 20—35% воды при продолжительности отверждения ~ 80 с.

ПРОИЗВОДСТВО ФЕНОЛОСПИРТОВ. ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ КОНЦЕНТРАТ

Фенолоспирты представляют собой промежуточные продукты при образовании резольных фенолоальдегидных смол, обладающие значительной стабильностью при хранении.

Для производства фенолоспиртов применяется реактор такого же типа, что и в моноаппаратном способе производства фенолоформальдегидных смол, снабженный паровой рубашкой, мешалкой и обратным холодильником. В реактор загружают 37%-ный формалин, в котором фенол растворяется при соотношении ~ 1,15 моль (и выше) формальдегида на 1 моль фенола. По растворении фенола прибавляют концентрированный водный раствор едкого натра

в количестве 1,5 вес. ч. NaOH на 100 вес. ч. фенола. Смесь подогревают до 40°C, после чего пуск пара в рубашку прекращают, но температура в реакторе продолжает повышаться за счет экзотермичности процесса. При 50°C в рубашку подают холодную воду, и дальнейший процесс ведут при той же температуре или повышают ее до 70°C. Продолжительность выдержки при 50—70°C колеблется в пределах 5—12 ч (в зависимости от температуры). Процесс контролируют по содержанию свободного фенола, количество которого в конце процесса должно быть 9—15%, в зависимости от рецептуры и режима процесса. Можно контролировать процесс также по содержанию свободного формальдегида.

Полученный раствор фенолоспиртов охлаждают до 30°C и сливают в алюминиевые бочки или бидоны.

Фенолоспирты могут применяться для получения смол, пресс-материалов, а также для пропитки пористых материалов, например древесины и гипса.

Значительный интерес представляет использование фенолоформальдегидного концентрата, который получается насыщением расплавленного фенола контактными газами производства формалина. При этом содержание воды значительно ниже (15—20%), чем в случае применения 37%-ного формалина. Упрощается хранение и транспортировка, так как фенолоформальдегидный концентрат не застывает в обычных условиях хранения и в нем не выпадает осадок — параформ.

Смолы и пресс-материалы на основе фенолоформальдегидного концентрата не уступают по качеству обычным фенольным смолам и пресс-порошкам.

СМОЛЫ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА, ФУРФУРОЛА, ДРЕВЕСИНЫ И ЛИГНИНА

В некоторых видах фенольных смол одноатомный фенол заменяется резорцином, а формальдегид — фурфуролом, древесиной и лигнином. Эта замена обусловлена в одних случаях необходимостью получения смол со специфическими свойствами, в других — соображениями экономии фенола и формалина.

Резорциновые смолы. Резорцин — двухатомный фенол — отличается от одноатомного фенола повышенной реакционной способностью и может реагировать с формальдегидом без катализаторов и на холоду.

Резорциновые смолы получают поликонденсацией резорцина с обычным формалином или параформом; во втором случае резорцин сплавляют с параформом в открытом реакторе при 60—70°C или на вальцах при 70—75°C.

Изделия из резорциновых смол по сравнению с изделиями из обычных фенолоальдегидных смол обладают повышенной твердостью и теплостойкостью и поэтому применяются для изготовления деталей нагревательных приборов.

Благодаря способности отверждаться на холоду резорциновые смолы применяются для изготовления крупногабаритных изделий, которые нельзя изготовлять обычными методами прессования и литья под давлением. Широко используются замазки и клеи из резорциновых смол, отвердевающие на холоду и обладающие высокой теплостойкостью и адгезией.

Изготавливают также резорцинофенолоформальдегидные смолы, в которых часть резорцина заменена фенолом, так как резорцин дороже и дефицитнее фенола.

Фенолофурфуrolьные смолы. Фурфурол в зависимости от соотношения между фенолом и фурфуролом способен давать термопластичные и термореактивные смолы. Однако сам фурфурол способен полимеризоваться под влиянием кислот с образованием неплавких смол. Поэтому конденсацию фенола с фурфуролом ведут обычно в основной среде. Например, 1 моль фенола конденсируют с 0,75 моль фурфурола в присутствии карбоната натрия или других оснований. При этом получают термопластичные смолы с высокой температурой плавления.

При повышенном содержании фурфурола, например 1,25 моль на 1 моль фенола, получают термореактивные смолы.

Производство фенолофурфуrolьных смол состоит из двух стадий: конденсации и сушки, которые проводятся в такой же аппаратуре, что и получение фенолоформальдегидных смол, но при более высокой температуре.

Фенолофурфуrolьная смола применяется для изготовления пресс-порошков по вальцовому методу.

Пресс-порошки на основе фенолофурфуrolьных смол обладают повышенной текучестью. Переход в стадию В у них более длительный, а в стадию С более короткий, чем у обычных фенолоформальдегидных смол, что благоприятно сказывается на прессовочных свойствах материала, особенно при прессовании крупных изделий. Кроме того, пресс-материалы на основе фурфуrolьных смол обладают малой усадкой. Естественный цвет фурфуrolьных смол — черный, поэтому они иногда применяются для окраски смол и порошков.

Комбинированные фенолофурфуrolоформальдегидные смолы обладают высокими механическими свойствами.

Фенолодревесные и фенололигнинные смолы. Фенолодревесная смола Ф. Д. получается взаимодействием фенола с древесиной в присутствии крепкой серной кислоты. Например, 100 вес. ч. расплавленного фенола загружают в варочно-сушильный аппарат обычной конструкции, изготовленный из кислотоупорной стали. Затем при подогреве паром рубашки аппарата добавляют 4 вес. ч. крепкой серной кислоты и при перемешивании вводят частями в течение 2—3 ч 60 вес. ч. сосновых опилок. По окончании загрузки опилок температуру смеси поднимают до 110—115 °С и конденсацию ведут с обратным холодильником еще 3—4 ч. Затем смолу сушат, нейтрализуют кислоту известью, перемешивают и подвергают дополнительной сушке в течение 1 ч.

Готовая смола Ф. Д. термопластична, коричневого цвета, содержит до 15% свободного фенола.

Выход смолы 130—140% к фенолу.

Замена формалина древесными опилками экономит не только формалин, но за счет повышенного выхода смолы также и фенол. Однако по механическим свойствам, водостойкости и текучести смола Ф. Д. уступает фенолоформальдегидным смолам и поэтому применяется для менее ответственных назначений.

Фенололигнинная смола Ф. Л. получается при взаимодействии лигнина с фенолом и серной кислотой. Может применяться щелочной лигнин, лигнин сульфитных щелоков, а также гидролизный лигнин. Лигнин — это отход целлюлозного и гидролизного производств, получаемый в огромных количествах и являющийся поэтому очень дешевым и недефицитным сырьем.

На 100 вес. ч. фенола берут 90 вес. ч. лигнина (из расчета на сухую массу) и 3—4 вес. ч. серной кислоты (моногидрата).

В варочно-сушильный аппарат загружают фенол и $\frac{2}{3}$ от общего количества серной кислоты. Смесь нагревают до 100—105°C, затем небольшими порциями при перемешивании добавляют 25% лигнина и температуру массы поднимают до 110—120°C. Так же отдельными порциями загружают остальной лигнин и добавляют остальную серную кислоту. По окончании конденсации поднимают температуру процесса до 120—140°C и проводят сушку смолы, которую заканчивают при температуре каплепадения 120—130°C. После сушки смолу нейтрализуют водным раствором щелочи или извести, затем дополнительно сушат, добавляют олеиновую кислоту, перемешивают, и готовую смолу сливают.

Фенололигнинная смола содержит 13—16% свободного фенола при температуре каплепадения 120—140°C и скорости отверждения 30—50 с. Она отличается повышенной вязкостью сравнительно с фенолоформальдегидными смолами, поэтому ее слив затруднителен.

Пропитывающая способность этой смолы также ниже, чем фенолоформальдегидной.

Выход фенололигнинных смол — до 200% к фенолу, что дает весьма значительную экономию не только формалина, но и фенола.

Химизм образования смол Ф. Л. и Ф. Д. весьма сложен и до настоящего времени точно не установлен. Свободный фенол в этих смолах служит растворителем, придающим плавкость, так как при обесфенолировании эти смолы становятся неплавкими.

Смолы Ф. Л. и Ф. Д. применяются для изготовления пресс-порошков, производство которых ведется по суховальцовому способу, аналогично фенолоформальдегидным пресс-порошкам, но температура вальцевания на 15—20°C выше, чем для фенолоформальдегидных.

Пресс-порошки на основе фенололигнинных смол по скорости отверждения близки к обычным фенолоформальдегидным порошкам.

МЕТОДЫ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Крупный недостаток всех применявшихся раньше методов производства фенолоальдегидных смол — их периодичность. Непрерывные способы производства, как известно, более совершенны, более производительны, легче регулируются и автоматизируются, уменьшают расход рабочей силы и дают более стандартную продукцию. Поэтому был предложен ряд методов непрерывного производства фенолоальдегидных смол. Характерной особенностью всех этих методов было проведение процесса конденсации в змеевиковом реакторе.

Практическое осуществление получил следующий метод непрерывного получения новолачных смол. В качестве реактора применяется аппарат идеального смешения, состоящий из трех и более моноаппаратов обычного типа, соединенных последовательно и расположенных ступенчато, что обеспечивает самотечный перелив реакционной смеси из первого аппарата во второй, а затем в третий.

Более целесообразно устройство реакционного аппарата в виде трехцарговой колонки (рис. 42), в которой мешалка общая, а каждая из царг соединена с обратным холодильником. Жидкий фенол и формалин подаются дозировочными насосами в верхнюю царгу реактора, а катализатор (щавелевая или соляная кислота) может подаваться через дозатор во все царги параллельно или в одну

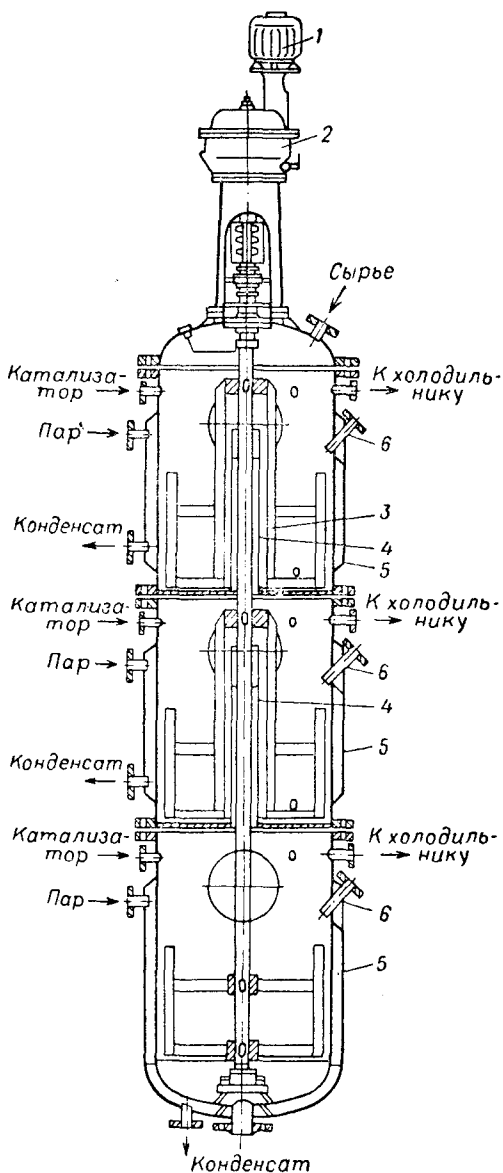


Рис. 42. Реактор для непрерывного получения новолачных смол:

1 — электродвигатель; 2 — редуктор; 3 — якорная мешалка; 4 — стакан для перелива; 5 — паровые рубашки царг; 6 — гильзы для самозаписывающих термометров.

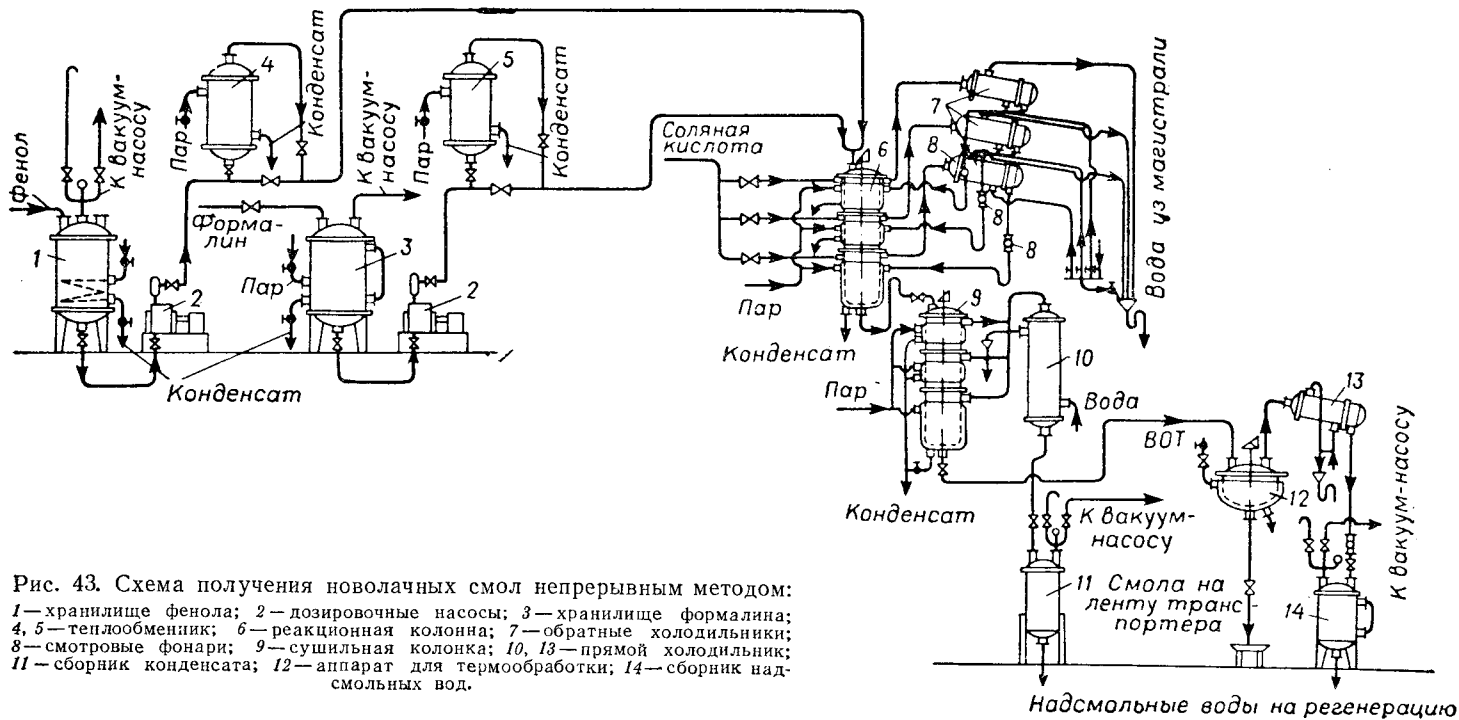


Рис. 43. Схема получения новолачных смол непрерывным методом:

1—хранилище фенола; 2—дозировочные насосы; 3—хранилище формалина; 4, 5—теплообменник; 6—реакционная колонна; 7—обратные холодильники; 8—смотровые фонари; 9—сушильная колонка; 10, 13—прямой холодильник; 11—сборник конденсата; 12—аппарат для термообработки; 14—сборник надсмольных вод.

Надсмольные воды на регенерацию

верхнюю царгу. Из нижней царги реактора конденсат направляется на сушку в трехцарговую колонку такой же конструкции, как реактор.

Для непрерывной сушки можно также использовать комбинацию трубчатого испарителя и центробежной сушилки.

Высушенная смола подается затем на термообработку в моноаппарат обычного типа и сливается на ленточный транспортер или полый барабан, охлаждаемые водой.

Одна из предложенных схем непрерывного производства новолачных смол представлена на рис. 43.

Расплавленный фенол из хранилища 1 подается дозировочным насосом 2 в теплообменник 5 и реактор 6. Формалин подается в реактор 6 дозировочным насосом 2 через тот же теплообменник 5 или минуя его. Катализатор — соляная кислота — подается параллельно во все царги реактора. Если катализатором служит щавелевая кислота, то ее можно подавать только в первую царгу.

Конденсат, полученный в реакторе 6, поступает в сушильную колонку 9 аналогичной конструкции и здесь высушивается. Все три царги колонны 9 соединены с общим прямым холодильником 10, из которого конденсат стекает в сборник 11. Высушенная смола сливается на охлаждаемый ленточный транспортер или передается на досушку и термообработку в аппарат 12, откуда сливается на транспортер.

МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ ВОД

Основным отходом в производстве фенольных смол являются надсмольные, или фенольные, воды, состав которых значительно колеблется в зависимости от рецептуры сырья и технологического режима процесса.

В среднем принят следующий состав (%):

Фенол	2—3
Формальдегид	3—4
Метанол	2 и выше
Вода	Остальное

Выход фенольных вод на 1 т готовой смолы 600 кг для новолачных и 900 кг для резольных смол.

Спуск фенольных вод в водоемы без их обесфеноливания не только означает потерю значительных материальных ценностей, но при высокой концентрации фенола приводит к гибели рыб в этих водоемах, а при низких — снижает их пищевые качества. Допустимая концентрация фенола в водоемах в месте пользования водой не должна превышать 0,001 мг/л.

Основным методом утилизации фенольных вод является их дополнительная конденсация в присутствии значительного количества кислого или основного катализатора. Иногда к фенольной воде перед конденсацией добавляют формалин для более полного связывания фенола. Недостатки этого способа — значительный расход пара и катализатора, пониженное качество смолы и ее нестандартность, а также неполное обесфеноливание. Конденсация

снижает в среднем концентрацию фенола в фенольной воде с 3000—3500 до 150—200 мг/л и пригодна поэтому только для предварительного обесфеноливания.

Предварительное обесфеноливание достигается также экстракционными методами. Растворителями могут служить бензол, диизопропиловый эфир, легкие нефтепродукты и др. Экстракция может производиться на обычных насадочных колоннах, но значительно эффективнее центробежные противоточные экстракторы.

Дополнительное обесфеноливание может производиться адсорбцией и ионитовой очисткой. Экспериментальная очистка фенольной воды пропусканием ее через анионитовый фильтр АВ-16 показала снижение содержания фенола с 23 500 до 0,6 мг/л. Регенерация анионита производилась 5% раствором едкого натра. Основные деструктивные методы обесфеноливания — биохимическая очистка и окисление фенольных вод.

Биохимическая очистка заключается в обработке фенольных вод бактериями, разлагающими фенол на безвредные вещества, но это метод длительный, требующий нейтрализации фенольных вод, так как применяемые для обесфеноливания бактерии гибнут в кислой среде. Биохимическая доочистка фенольной воды позволяет снизить концентрацию летучих фенолов до 0,07—0,2 мг/л. В СССР биохимический метод обесфеноливания осуществляется в биофильтрах и в аэротенках с активным илом.

Окисление фенольной воды может проводиться кислородом и озоном, а также обработкой хлорной известью и другими хлорирующими агентами. При определенных значениях температуры (40—42°C) и рН среды (8—9) фенолы не хлорируются, а разрушаются с образованием малеиновой кислоты и других продуктов деструктивного окисления.

До настоящего времени обесфеноливание фенольных вод еще окончательно не оптимизировано. Наибольшее применение получили методы дополнительной конденсации с последующей биохимической очисткой. Осуществляется также сжигание фенольных вод в специальных печах. При этом фенол, метанол и формальдегид сгорают, а вода испаряется. Таким образом, в воздушный бассейн попадают двуокись углерода и водяной пар.

ПРЕССОВОЧНЫЕ ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Компоненты пресс-материалов

Наиболее распространенным методом переработки пластмасс в изделия является горячее прессование, которое состоит в воздействии на пресс-материал давления и нагревания.

Чтобы пресс-изделие обладало необходимым комплексом технических свойств, в состав пресс-материала должны входить связующее, наполнитель, смазка, отвердитель и краситель.

В качестве *связующего*, которое скрепляет, цементирует между собой частицы наполнителя, применяют сухую смолу, раствор смолы — лак, смоляную эмульсию и фенолоспирты. Связующее может быть термореактивным или термопластичным.

Введение *наполнителя* снижает стоимость изделия и повышает его механические свойства. Выбор наполнителя имеет весьма большое значение для механических и электрических свойств пресс-изделия, а также для его химической, водо- и теплостойкости. Эти свойства в значительной степени определяются химической природой наполнителя, его физическим строением и дисперсностью. Наполнители разделяются на органические и неорганические, а по физической структуре — на волокнистые и порошковые.

Волокнистые наполнители тем больше повышают прочность изделия на разрыв и ударный изгиб, чем прочнее и длиннее волокно. Неорганические порошковые наполнители уплотняют пресс-изделие, повышают его теплостойкость, уменьшают пористость, снижают усадку, гигроскопичность и, следовательно, повышают водостойкость.

Различен и характер связи наполнителя со связующим. Волокна органического наполнителя пропитываются смолой, частицы же неорганического наполнителя только адсорбируют ее.

Наиболее распространенным наполнителем является *древесная мука*, которая получается измельчением еловых или сосновых опилок на молотковых мельницах. Древесная мука просеивается через сита, а также сортируется на воздушных сепараторах. Технические условия на древесную муку предусматривают отсутствие загнивших частиц и коры. Остальные свойства древесной муки регламентируются следующими основными требованиями:

Общая зольность (в пересчете на сухое вещество), %	≤ 1,5
Содержание древесной смолы, %	≤ 5
Содержание металлических частиц	Отсутствуют
Удельный объем, см ³ /г	5—8

Весьма важное значение имеет дисперсность муки. Для высококачественных пресс-порошков применяется мука более тонкого помола, например, нередко применяется мука № 15, дающая остаток не более 10% на сите № 015.

Допускаемая влажность муки при пуске в производство различна для разных пресс-порошков.

Волокна древесной муки хорошо пропитываются связующими, что придает пресс-изделиям высокие механические свойства. Недостатки древесной муки — невысокая термостабильность и гигроскопичность.

Органическими волокнистыми наполнителями являются также измельченная целлюлоза и хлопковые волокна. Наиболее распространенные неорганические наполнители — асбест и стеклянное волокно.

Асбест, или «горный лен», представляет собой природный волокнистый материал, обладающий огнестойкостью, кислото- и щелочестойкостью и достаточно высокой механической прочностью. Известны два вида асбеста: серпентиновый и амфиболовый. В качестве наполнителей в прессовочных и формовочных материалах часто применяют хризотилковый и антофилитовый асбест.

Хризотилловый асбест — разновидность серпентинов — отличается высокими механическими свойствами и пониженной кислотостойкостью.

Антофилитовый асбест — разновидность амфиболов, — наоборот, сочетает пониженную механическую прочность с высокой кислотостойкостью.

Добываемый в виде плотных кусков асбест подвергается обогащению — отделению каменистой породы и распушке.

Распушка асбеста, производимая, например, на бегунах, заключается в продольном расщеплении волокон. Распушка повышает пропитываемость волокна. Однако одновременно с продольным расщеплением происходит и поперечное, т. е. уменьшение длины волокон, снижающее их прочность. Механические свойства асбеста зависят как от длины волокна, так и от его текстуры; последняя определяет степень сохранности волокон. Различают жесткую текстуру асбеста с неизменными иглообразными волокнами и мягкую — с распушенными волокнами. Текстура асбеста, содержащего примерно равные количества неизменных и распушенных волокон, называется полужесткой. По длине волокна различают 8 сортов хризотилового асбеста. Длинноволокнистый асбест I и II сорта применяют для изготовления асбестовых тканей и шнуров, а наиболее коротковолокнистый — для теплоизоляции. В качестве наполнителей для многих пластмасс применяют преимущественно асбест III и IV сорта, а для абсорбентов — длиноволокнистый асбест.

Характерной особенностью асбеста как волокнистого наполнителя является отсутствие внутренних каналов в элементарных волокнах, благодаря чему асбестовые волокна не пропитываются, а только обволакиваются связующим, что затрудняет равномерное распределение связующего на наполнителе. Для улучшения пропитки асбеста применяются поэтому специальные методы, например добавление бумажных волокон к асбестовым, таблетирование перемешанной массы и т. д.

Весьма широкое применение получил стекловолоконный наполнитель, придающий пластмассам ряд ценных качеств: высокие механические и электроизоляционные свойства, стабильность размеров, термостабильность и теплостойкость, водо- и химическую стойкость.

Стекловолоконные наполнители применяются как в ориентированном виде (ткань, ровница и др.), так и в виде неориентированных волокон (стекломаты, резаное волокно).

По методу изготовления различают непрерывное и штапельное стекловолокно. Для изготовления непрерывного стекловолокна фильерным способом сначала стеклянные шарики расплавляют в электропечи при 1200—1400 °С; размягченное стекло вытягивается через круглые отверстия — фильеры, образуя стеклянные волокна диаметром в несколько микрометров (для стеклопластиков 3—7 мкм). На поверхность волокон, выходящих из фильер, наносятся замасливающие препараты, состоящие из склеивающих

(поливиниловый спирт, декстрин), смазывающих (минеральные масла) и поверхностно-активных (аминоспирты) веществ. Замасливание придает волокну ровную поверхность, защищает от атмосферных воздействий и скрепляет волокна в пряди; 100—200 волокон образуют прядь, которая подвергается затем слабому скручиванию с образованием ровницы или скручиванию в нити.

Переработка нитей в ткани производится на текстильных машинах аналогично производству хлопчатобумажных тканей.

Наличие замазливателя мешает, однако, прочному сцеплению волокна со связующим, поэтому замазливатель перед операцией пропитки удаляют термическим путем (нагреванием при 200—300 °С), химическим (обработка водным раствором мочевины и другими препаратами) или посредством ультразвука.

Широко применяется нанесение на поверхность стекловолокна так называемых воланов — некоторых органических соединений хрома — и кремнийорганических соединений. Эти покрытия не только предохраняют стекловолокно от атмосферных и механических воздействий, но увеличивают также адгезию связующего к стекловолокну. Практическое применение получили, например, комплексная хромовая соль метакриловой и соляной кислот и хромоксихлорида $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCrCl} \cdot \text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$, а из кремнийорганических соединений — метилхлорсилан, винилтрихлорсилан и некоторые другие силаны.

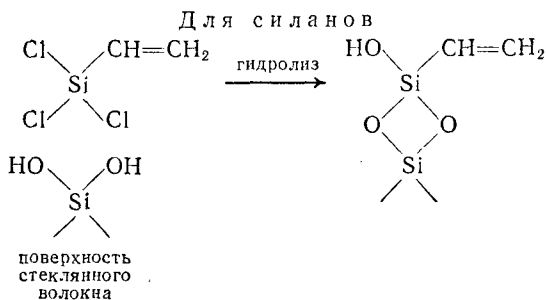
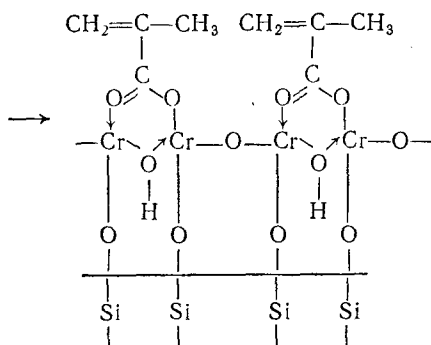
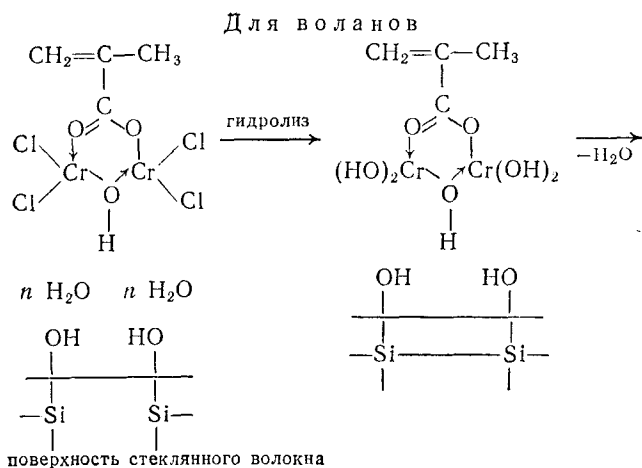
Обработка стеклоткани воланом проводится в пропиточно-сушильной машине. Стеклоткань вначале проходит через ванну с раствором волана, а затем — через ванну с водой, в которой электролиты отмываются; наконец, ткань пропускают через сушилку (барабанную или другого типа), где она просушивается при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$.

При обработке стекловолокна хлорсиланами на него действуют их пара́ми или растворами (концентрация 2,5—5%) с последующей термической обработкой при 115—120 °С.

При обработке стекловолокна воланами и силанами происходит гидролиз этих соединений и прочное сцепление со стеклом по схеме, приведенной на следующей странице.

Штапельное стекловолокно получается при действии горячей струи пара, воздуха и других газов на расплавленную стекломассу. В отличие от непрерывного стекловолокна, достигающего в длину 20 км, штапельное волокно имеет длину 5—50 см. Из штапельного волокна получают нити, а из последних — стеклоткани и стекломаты. Штапельное волокно значительно слабее непрерывного, но имеет более развитую поверхность и лучше смачивается. Все же прочность стеклопластика на непрерывном волокне заметно выше, чем на штапельном.

Изготовление стекломатов непрерывным способом происходит следующим образом. Ровница сматывается с катушки и по желобу поступает на резку. Нарезанные стеклонити длиной 5—10 см засасываются по трубе в вакуум-камеру, на дне которой передвигается сетка. Стекломат присасывается к сетке и проходит под



прижимным валком, уплотняющим слой волокна. Лента стекломата шириной ~80 см пропитывается связующим, например водной эмульсией метилметакрилата, и поступает на сушку в сушильную камеру. Сушка проходит при 130 °С и выше. Склеивание нитей стеклоткани водной эмульсией полимера — это химический метод получения матов. Часто применяется также механический способ соединения, заключающийся в том, что резаные стеклонити пришиваются к подложке, в качестве которой используется, например, стеклосетка или хлопчатобумажная марля. Механически скрепленные маты обладают большей гибкостью и прочностью, что позволяет изготавливать из них изделия сложной формы.

Прочность стеклонаполнителя зависит в основном от его химического состава и диаметра элементарных волокон. Обычно применяемое так называемое бесщелочное (точнее слабощелочное) стекло с содержанием окислов натрия и кальция не более 2% примерно на 20% прочнее, чем щелочное стекло, содержащее до 20% тех же окислов. Кроме того, бесщелочное стекло менее гигроскопично.

Удельная прочность волокна понижается при его утолщении; например, для стекловолокна диаметром 3 мкм прочность на рас-

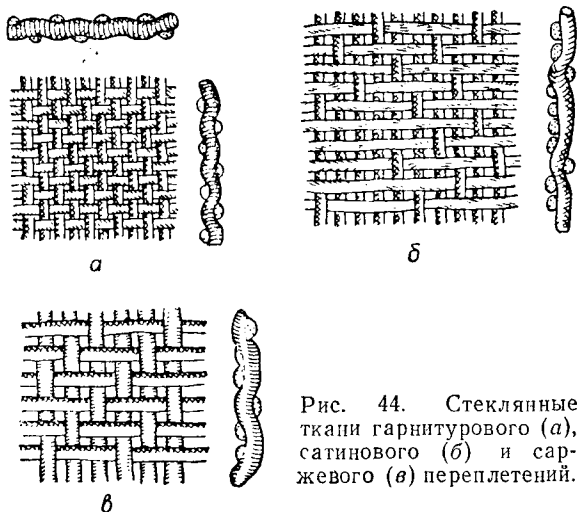


Рис. 44. Стекланные ткани гарнитурового (а), сатинового (б) и саржевого (в) переплетений.

тяжение ~ 200 кгс/мм², а для стекла толщиной 10 мм и выше она снижается до 5—10 кгс/мм².

Механическая прочность тонкого стекла резко уменьшается при его хранении и переработке в ткань вследствие атмосферных воздействий и механического перетирания, поэтому нередко применяют покрытие стекловолокна связующим непосредственно при выходе из фильеры. Отсутствие внутреннего канала и гладкая поверхность стекловолокна затрудняют его пропитку связующим, поэтому при изготовлении стеклоткани к ней прибавляют хлопчатобумажные нити.

Механические свойства стеклопластика существенно зависят от метода переплетения нитей в стеклоткани. Основные виды переплетений: гарнитуровое, сатиновое и саржевое (рис. 44). Сатиновое переплетение определяет более высокие показатели прочности на растяжение, сжатие и статический изгиб. Поэтому для изготовления конструктивных стеклотекстолитов обычно применяют стеклоткани сатинового переплетения. Если требуется высокая прочность в одном направлении, применяется стеклоткань типа корда, обладающая весьма высокой прочностью по основе и низкой — по утку.

Высокую теплостойкость и термостабильность придают в качестве наполнителя углеродные волокна.

В качестве минеральных порошковых наполнителей применяют мумию, кизельгур, тальк, каолин, литопон, пылевидный кварц, молотую слюду, плавиковый шпат и т. п.

Мумия, являющаяся наполнителем и красителем, представляет собой тонкодисперсный порошок красно-коричневого цвета, состоящий из окиси железа и глины.

Кизельгур (называемый также диатомитом, инфузорной землей и трепелом), состоящий главным образом из SiO_2 , представляет собой окаменевшие оболочки диатомовых водорослей.

Пылевидный кварц, или маршаллит, состоит из тонкодисперсных частиц кварца с примесью окислов железа и алюминия. Следует учитывать, что высокая твердость кварца вызывает быстрый износ пресс-форм.

Каолин, или белая глина, — продукт атмосферного разрушения горных пород. В среднем состав каолина выражается формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Молотая слюда и *плавиковый шпат* вводятся в пресс-порошки специального назначения, дающие дугостойкие пресс-изделия.

Тальк — жирный на ощупь минерал, по составу соответствует формуле $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Металлические порошковые наполнители, обычно стальные опилки, прибавляются для повышения твердости, теплопроводности и электропроводности.

Стекланные микробаллоны благодаря химической инертности также широко применяются в качестве порошкообразного наполнителя.

Литопон представляет собой смесь сернистого цинка и сернокислого бария. Он служит одновременно наполнителем и красителем и применяется для изготовления цветных пресс-порошков, смягчая тон основного красителя.

Молотый графит применяют в тех случаях, когда требуется значительно снизить электрическое сопротивление пресс-изделия, т. е. для полупроводниковых пресс-изделий. Кроме того, графит повышает теплопроводность композиции.

Бакелитовая мука, получаемая измельчением грата и отходов при прессовании фенольных пресс-порошков, является высококачественным наполнителем и может добавляться в пресс-порошок при смешении исходных компонентов или же смешиваться с готовым пресс-порошком. Бакелитовую муку можно вводить в количестве до 7% от массы новолачного пресс-порошка.

Наполнители транспортируются и хранятся в бумажных мешках в сухом помещении.

Отвердители вводят в новолачные порошки для перевода новолачной смолы в резольную и для ускорения отверждения резольных смол. Основным органическим отвердителем является уротропин. В качестве минеральных отвердителей, точнее, веществ, ускоряющих отверждение, вводят гашеную известь, жженую маг-

незию (окись магния) и венскую известь (сапик), состоящую из окиси кальция и окиси магния.

Все эти материалы — порошки, поглощающие на воздухе двуокись углерода и водяные пары, поэтому их нужно хранить в плотно закрытой таре.

Добавка минеральных отвердителей в резольные порошки ускоряет процесс отверждения, а также повышает твердость пресс-изделий и их теплостойкость; уменьшается также коррозия пресс-форм. Механизм действия таких отвердителей не вполне выяснен. Возможно, что они взаимодействуют по фенольным гидроксильным группам или же связывают выделившуюся воду; кроме того, окиси щелочноземельных металлов нейтрализуют кислоту, применяемую в качестве катализатора при изготовлении смолы, что способствует повышению стабильности изделия.

Смазка добавляется в пресс-порошки для устранения прилипаемости к пресс-формам. Кроме того, она в некоторой степени пластифицирует порошки, что облегчает их таблетирование и повышает текучесть при прессовании. В качестве смазки применяют олеиновую и стеариновую кислоты или, что целесообразнее, их соли — олеаты и стеараты, которые не корродируют пресс-формы.

Олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ — непредельная жирная кислота — представляет собой маслянистую жидкость плотностью $0,898 \text{ г/см}^3$, застывающую при 14°C . Техническая олеиновая кислота, применяемая для производства пресс-порошков, обычно содержит примеси ненасыщенных кислот, легко окисляющихся при доступе воздуха. Поэтому олеиновую кислоту хранят в герметически закрытой таре и транспортируют в стальных цистернах, барабанах и бочках.

Технический стеарин — твердое вещество белого и желтоватого цвета. Он является смесью стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ и пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$ кислот. Стеариновая кислота плавится при 70°C , имеет плотность $0,865 \text{ г/см}^3$, растворяется в эфире и спирте при нагревании, нерастворима в воде.

Применяемые в качестве смазки стеараты и олеаты цинка, кальция, бария и других металлов представляют собой жирные на ощупь порошки.

При изготовлении новолачных пресс-порошков смазку вводят в смолу в конце сушки непосредственно в реактор; при производстве пресс-материалов других марок смазку и краситель обычно добавляют в смеситель.

Красители, применяемые для производства пресс-порошков, должны обладать термостабильностью, а также стойкостью по отношению к аммиаку и другим химически активным веществам, действующим на краситель при прессовании. Пресс-порошки технического назначения обычно окрашиваются в черный цвет (нигрозином) или в коричневый (мумией). Из неорганических красителей нередко применяют охра, ультрамарин, литопон, из органических — большей частью анилиновые красители (Спирто-растворимый красный С, Желтый светопрочный и др.).

В зависимости от характера применяемого наполнителя прессовочные фенопласты разделяют на следующие виды:
 пресс-порошки — с порошковым и мелковолокистым (древесная мука) наполнителем;
 волокниты — с хлопковым волокном;
 стекловолокниты — со стеклянным волокном;
 асборезиты — с асбестовым волокном;
 крошкообразные пресс-материалы — наполнитель — обрезки пропитанной ткани и древесная пресс-крошка;
 слоистые пластики — с рулонным наполнителем.

Методы получения пресс-порошков

Пресс-порошки могут получаться различными способами, из которых основными являются эмульсионный, вальцовый и шнековый.

Эмульсионный способ характеризуется применением в качестве связующего водно-эмульсионной смолы.

Примерная рецептура для резольной смолы (вес. ч.):

Эмульсионная смола (в пересчете на сухую)	50
Уротропин	1—2,5
Олеиновая кислота	1,4—2
Древесная мука (в пересчете на сухую)	41—44
Мумия	4,2—4,4

Кроме того, для связывания свободного формальдегида может применяться аммиачная вода.

Вначале в двухлопастном смесителе смешивают смолу с олеиновой кислотой или с олеатами, гексаметилентетрамином и аммиачной водой. Затем добавляют мумию и древесную муку. Перемешивание (не больше 50 мин) с древесной мукой производится при небольшом подогреве или без подогрева. Для лучшего перемешивания меняют направление вращения лопастей. Выгруженный из смесителя сырой рыхлый порошок поступает на сушку в вакуум-сушильный шкаф или на турбинную сушилку.

Цель сушки порошка — удаление летучих (воды, свободного фенола и некоторых других примесей). Недостатками сушки в вакуум-сушильном шкафу являются отсутствие механического перемешивания и периодичность процесса, что приводит к его низкой производительности и неоднородности получаемого продукта.

Турбинная сушилка для сушки эмульсионных пресс-порошков отличается от обычной турбинной сушилки тем, что влажный материал не пересыпается с полки на полку, а перемещается в противнях посредством системы рычагов. Длительность одного перемещения по сушилке 1 ч; затем противни выгружают, материал в них перемешивают, и противни закладывают в сушилку еще на один цикл сушки.

Высушенный порошок охлаждают и затем измельчают в мельницах ударного действия. Стандартизацию производят посред-

ством смешения нескольких партий порошка в смесителях разных систем. Часто применяют барабанный смеситель.

Из эмульсионных пресс-порошков широко известен порошок К-21-22, изготавливаемый на основе резольных смол 21 и 22 и обладающий высокими электроизоляционными свойствами.

Эмульсионные пресс-порошки могут изготавливаться и на основе новолачных эмульсионных смол.

Вальцовый, или, точнее, суховальцовый, способ изготовления пресс-порошков характеризуется тем, что пропитка древесной муки расплавленной смолой производится при вальцевании.

Обычно применяется сухая новолачная смола, изготовленная на одном феноле, реже — на смеси фенола с ксиленолом и другим фенольным сырьем. Смола должна удовлетворять следующим техническим условиям:

Содержание свободного фенола, %	9
Температура каплепадения по Уббелюде, °С	95—105
Время желатинизации при 150 °С с 10% уротропина, с	40—50
Вязкость 50%-ного спиртового раствора смолы, сП	130

Примерная рецептура для пресс-порошка при суховальцовом методе (вес. ч.):

Новолачная смола	45
Уротропин	6
Стеарин	0,5
Мумия	4
Древесная мука	44
Известь	1
Краситель	1

Технологический процесс получения пресс-порошков по суховальцовому способу состоит из следующих основных операций: 1) измельчение смолы; 2) смешение; 3) вальцевание; 4) измельчение свальцованных листов; 5) стандартизация порошка.

Предварительное грубое измельчение новолачной смолы проводится на щековых, конусных или зубчатых дробилках. Затем смола измельчается на крестовых дробилках и дисковых мельницах.

Прочие компоненты подвергают обычной предварительной подготовке — размолу и просеиванию.

Смешение новолачной смолы с другими компонентами проводят в шаровой мельнице или шнековом смесителе.

Перемешанный порошок поступает на вальцевание. Вальцы периодического действия для вальцевания пресс-порошка (рис. 45) состоят из двух стальных пустотелых валков длиной 1000 и диаметром 400 мм, установленных на чугунной станине. Внутри валков проходит дырчатая труба с заглушкой на конце. По трубе подается обогревающий пар или охлаждающая вода. Отвод конденсата осуществляется через кольцевую щель, расположенную вокруг этой трубы.

Валки вращаются с различной скоростью. Отношение окружных скоростей быстходного и тихоходного валков называется

фрикцией или реже — дифференциалом; обычно оно 1,1—1,3. Повышенная фрикция интенсифицирует процесс вальцевания, но приводит к измельчению волокон наполнителя, увеличивает расход энергии и нагрузку на аппарат.

Температура валков также различна и колеблется в пределах 60—130 °С. Вальцуемая масса пристает к более быстроходному валку. Вальцы снабжены приспособлением для их остановки в аварийных случаях. Обычно для этого служит цепочка над вал-

ками, посредством которой выключается электродвигатель, вращающий валки; это достигается также нажатием ножной педали. В некоторых конструкциях валки после выключения получают обратный ход.

На штанге, установленной над зазором, расположены текстолитовые или бронзовые щеки («стрелки»), препятствующие выдавливанию вальцуемой массы к торцевой части валков. Эти щеки могут сближаться, что дает возможность работать при уменьшенной нагрузке (например, при проведении опытных вальцовок).

Процесс вальцевания заключается в том, что порошок, выгруженный из шаровой мельницы, подается в зазор

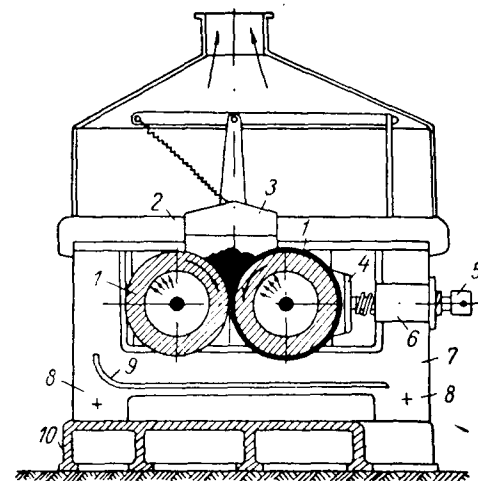


Рис. 45. Вальцы периодического действия:

- 1 — валки; 2 — траверса; 3 — ограничительная стрелка; 4 — подшипник валка; 5 — нажимной винт; 6 — резьбовая втулка винта; 7 — станина; 8 — стяжка; 9 — противень; 10 — плита.

вальцов. При этом смола нагревается и размягчается, пропитывая под влиянием тепла и давления наполнитель. Добавленный в смесь гексаметилентетрамин переводит новолачную смолу в резольную, выделяя при этом свободный аммиак. Кроме того, происходит гомогенизация массы, неполное удаление летучих (воды, свободного фенола и аммиака) и частичная поликонденсация смолы. Порошкообразная масса при этом переходит в тестообразную, так как размягченная смола склеивает между собой все частицы порошка и облегчает рабочий валок. Вначале часть порошка просыпается на противень, сметается вальцовщиком на совок и снова подается в зазор. Чтобы облегчить загрузку порошка, свальцованную массу не полностью снимают с валка. Оставшаяся часть («затравка») облегчает посадку массы на валок. Можно также срезать «затравку» со снятого листа и загружать ее на вальцы перед засыпкой порошка. В процессе вальцевания для лучшего перемешивания листы несколько раз подрезают. Свальцованный лист срезают с валка и кладут на охлаждаемую плиту, чтобы процесс поликонденсации не заходил слишком далеко и текучесть не снизилась

ниже нормы. Длительность вальцевания с загрузкой и выгрузкой приблизительно 2—3 мин при загрузке 10—15 кг. Более рациональной является работа на спаренных вальцах, при которой вальцовка начинается на первых вальцах при пониженной температуре ($\sim 90\text{--}100^\circ\text{C}$). Более низкая температура валков облегчает приставание к ним (посадку) порошка. После образования

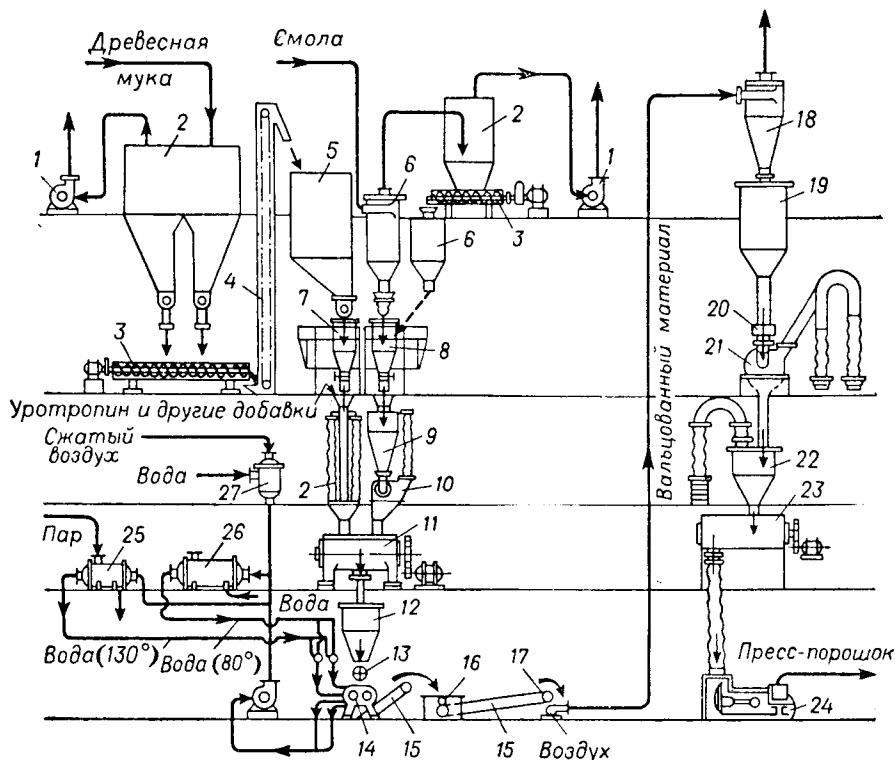


Рис. 46. Схема непрерывного процесса получения пресс-порошков:

1—вентилятор; 2—бункеры-фильтры; 3—шнек; 4—элеватор; 5—бункер для древесной муки; 6—бункер для смолы; 7, 8—дозировочный бункер; 9—бункер-дозатор для смолы; 10—мельница тонкого помола; 11—смесительный барабан; 12—бункер готовой смеси; 13—питатель-дозатор; 14—вальцовый агрегат; 15—транспортеры; 16—зубчатая дробилка; 17—вентилятор; 18—разделительный циклон; 19—бункер; 20—магнитный сепаратор; 21—мельница типа «перплекс»; 22—бункер для порошка; 23—смесительный барабан; 24—автомат для расфасовки; 25—теплообменник; 26—трубчатый холодильник; 27—бак для воды.

листа последний срезается с первых вальцов и передается на вторые, где довальцовывается при $140\text{--}150^\circ\text{C}$. Повышение температуры ускоряет вальцевание. Затем следуют измельчение, просеивание и стандартизация.

Более совершенным является непрерывный вальцовый метод (рис. 46). Смола, предварительно измельченная на зубчатой дробилке, подается элеватором или пневмотранспортером в бункер 6 и далее через бункеры 8 и 9 поступает в мельницу тонкого помола 10. Древесная мука поступает в бункер 2, из которого перемещается шнеком 3 и элеватором 4 в бункер 5. Отсюда

мука через бункер 7 и фильтр 2 поступает в смесительный барабан 11, в который также загружаются смола, уротропин и другие компоненты.

Перемешанный порошок поступает через бункер 12 на валцы непрерывного действия 13. Провальцованный и срезанный с валцов 14 в виде листов материал передается транспортером 15, имеющим воздушное охлаждение, на дробилку 16 предваритель-

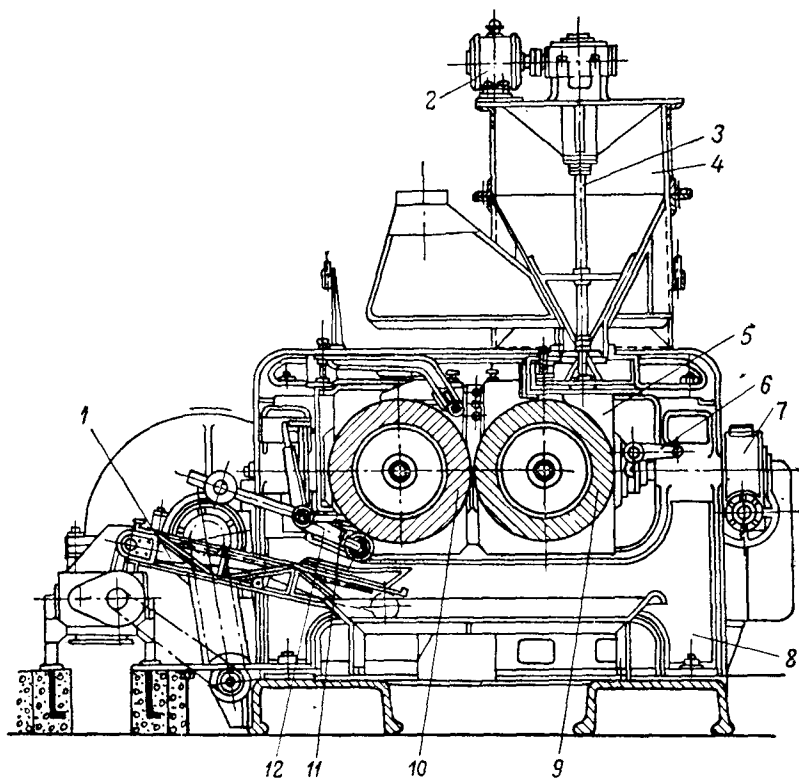


Рис. 47. Валцы непрерывного действия:

1 — транспортер; 2 — привод мешалки; 3 — мешалка; 4 — бункер; 5 — корпус подшипника; 6, 11, 12 — ножи; 7 — механизм для регулирования зазора; 8 — станина; 9, 10 — валки.

ного измельчения. Измельченный материал затем подается ленточным транспортером 15 и пневмотранспортером в циклон 18, откуда сыпается через бункер 19 в мельницу 21. Окончательно измельченный порошок подается через бункер 22 в смеситель 23, служащий для стандартизации и укрупнения партий порошка. Последняя операция — расфасовка порошка на фасовочной машине 24.

Валцы непрерывного действия (рис. 47) длиной 1800 мм и диаметром 600 мм снабжены откидными ножами для разрезания листа в процессе вальцевания. Кроме того, имеются дисковые

ножи, перпендикулярные к поверхности валка, и плоские ножи, установленные параллельно валкам. Порошок поступает на середину валков и в процессе вальцевания передавливается к торцам валков. Подрезка массы откидными ножами содействует ее перемешиванию. Когда лист доходит почти до краев валка, он уже провальцован и отрезается дисковыми ножами в виде двух непрерывно образующихся лент, которые отделяются от поверхности валка плоскими ножами и передаются транспортером на измельчение.

Имеются также вальцы непрерывного действия, в которых порошок подается у одного края валка и сходит лентой у другого.

Контроль вальцевания заключается в периодическом отборе пробы для определения внешнего вида, текучести и скорости отверждения на плитке.

Шнековый способ в принципе аналогичен непрерывному вальцовому, но вместо вальцов применяется шнек-машина.

Шнековый способ производства пресс-порошков (горизонтальный вариант) заключается в следующем (рис. 48). Смолу измельчают на крестовой мельнице 1 и элеватором 2 подают в бункер 3. Древесную муку просеивают через сито 4 с ячейками 4 мм и подают элеватором 5 в бункер-хранилище 6. В двухлопастной смеситель 12 загружают краситель, смазку, уротропин и отвердители и перемешивают их в течение 20 мин. Эту смесь расфасовывают для последующего смешения с древесной мукой.

Предварительное смешение компонентов проводят в смесителе 13, в который смолу и муку подают шнеками 7 и 8 через полуавтоматические весы 9, а смесь остальных компонентов — вручную через люк. В потоке установлены два смесителя, работающие поочередно. Смешение продолжается 5 мин, затем смесь подают шнеком 14 и элеватором 15 через электромагнитный сепаратор 16 в промежуточный бункер 17, откуда ссыпают в ударно-дисковую мельницу 18, охлаждаемую водой. Из мельницы порошок подают элеватором 19 в бункер 20, откуда через шнек 21, элеватор 22 и тарельчатый дозатор он поступает в шнек-машину 23.

Рабочей частью шнековой машины (рис. 49) является стальной червяк (шнек), вращающийся внутри горизонтального цилиндрического корпуса с полыми стенками, в которые подается охлаждающая вода или обогревающий пар. Червяк — полый, переходящий в хвостовой части в гребенчатый вал (для выдерживания больших осевых давлений), обогревается паром в передней секции и охлаждается водой в хвостовой. В переднюю часть цилиндра ввинчена головка, снабженная электрообогревом.

Внутри чугунной станины, на которой установлен цилиндрический корпус, расположена коробка скоростей, позволяющая придавать шнеку различную скорость.

Порошок подается в загрузочную воронку, захватывается шнеком и проходит последовательно три зоны: зону охлаждения холодной водой, зону обогрева паром до 90—100 °С и зону обогрева электричеством до 120—130 °С. В первой зоне порошок

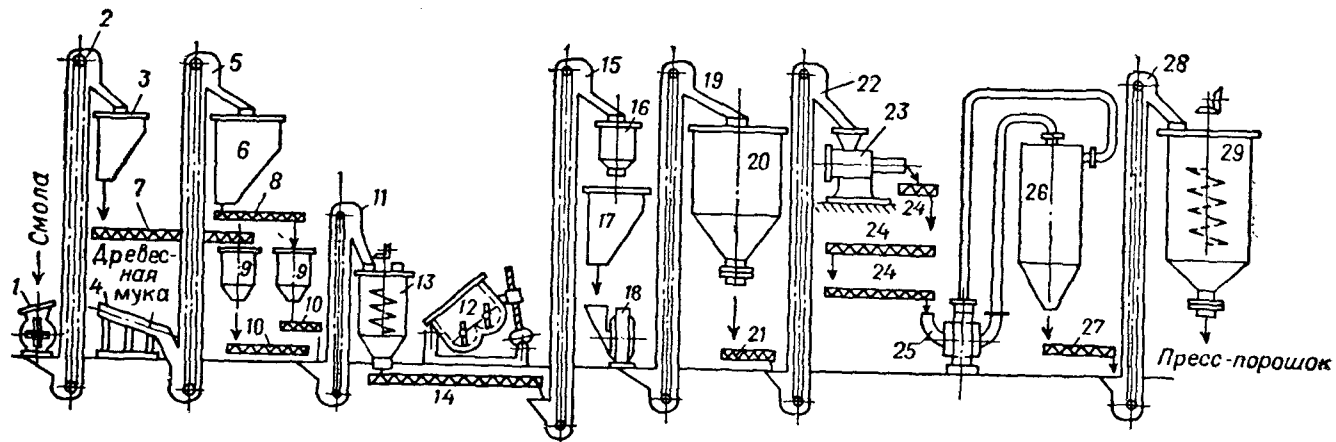


Рис. 48. Схема шнекового способа производства пресс-материалов:

1—ударно-крестовая мельница; 2, 5, 11, 15, 19, 22, 28—эlevator; 3, 6, 17, 20, 29—бункер; 4—контрольное сито; 7, 8, 10, 14, 21, 24, 27—шнек; 9—полуавтоматические весы; 12—двухлопастной смеситель; 13—вертикальный смеситель; 16—электромагнитный сепаратор; 18—мельница ударного действия; 23—шнек-машина; 25—молотковая мельница; 26—циклон.

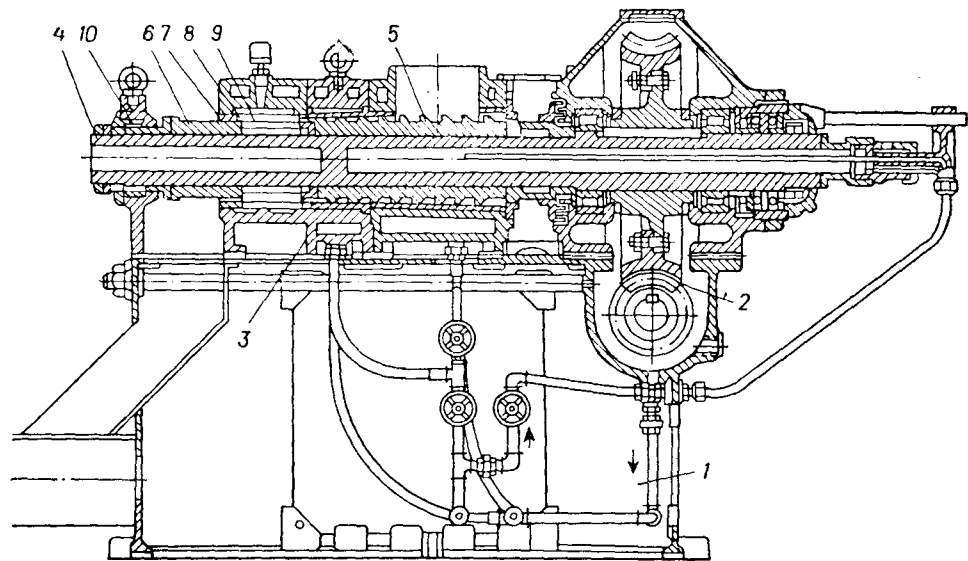


Рис. 49. Шнек-машина для производства пресс-порошков:

1—станина; 2—червячный редуктор; 3—корпус; 4—полый вал; 5—шнек; 6—подвижная втулка; 7—неподвижная втулка; 8—подвижные измельчающие ножи; 9—неподвижные измельчающие ножи; 10—выносной подшипник.

уплотняется, во второй и третьей — смола подогрывается, расплавляется и пропитывает муку. Под влиянием тепла и давления порошок пластицируется в массу, которая разрезается ножами, укрепленными в передней части машины. Полученные кусочки попадают в охлаждаемый воздухом шнек 24 (см. рис. 48) и измельчаются ножами, укрепленными в средней части шнека. Охлажденный материал окончательно измельчается на молотковой мельнице 25, затем подвергается просеиванию и стандартизации.

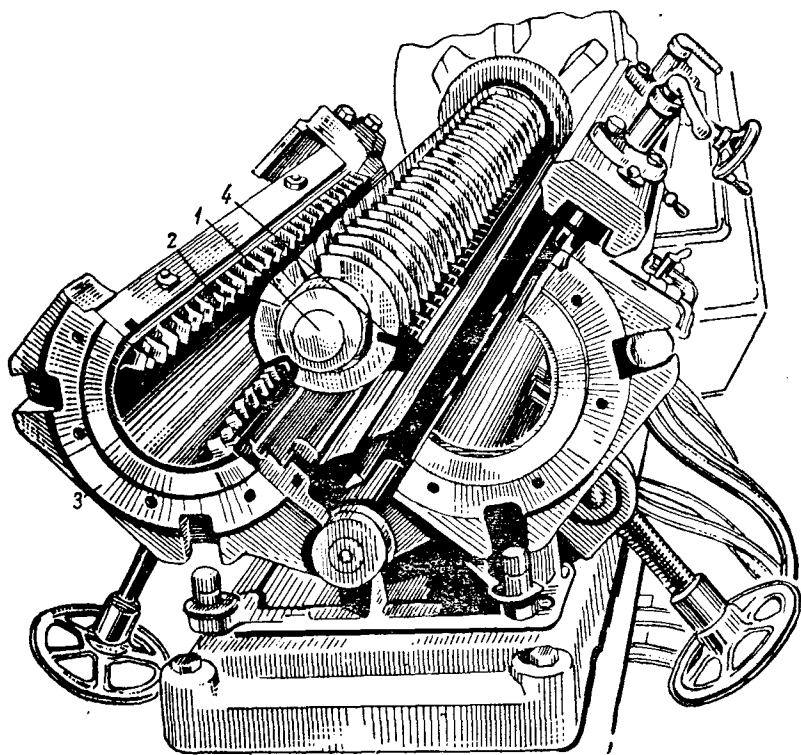


Рис. 50. Смеситель типа «Ко-кнетер» в раскрытом виде.

Наиболее распространенным пресс-порошком на основе новолачной смолы 18 является порошок К-18-2. В тех случаях, когда требуются повышенные свойства, древесная мука частично или полностью заменяется минеральными наполнителями, которые вносятся в композиции в количестве 60—75%. Минеральные наполнители обычно комбинируют, например совмещают слюду и кварцевую муку.

При замене древесной муки минеральными наполнителями снижается усадка, повышается водо-, тепло- и термостабильность, но уменьшается механическая прочность изделий.

Для изготовления изделий бытового назначения и декоративных получают цветные пресс-порошки. Естественный желтый цвет

фенольных смол не дает возможности получать светлые тона, поэтому их окрашивают в темные. Для окраски под мрамор или мозаику иногда применяют смесь порошков с различной текучестью; более текучий порошок размягчается при прессовании раньше и дает расцветку, напоминающую мрамор.

Из различных способов производства пресс-порошков наиболее совершенными являются непрерывные суровальцовый и шнековый.

Для перемешивания и пластикации пресс-материалов успешно применяется шнековый смеситель типа «Ко-кнетер» (рис. 50). Он представляет собой горизонтальный цилиндр, на внутренней поверхности которого расположены зубцы.

Внутри цилиндра расположен шнек, который наряду с вращательным движением совершает также поступательное — перемещается по горизонтали при каждом обороте. На конец шнека насажена головка с винтовой нарезкой. Головка вращается вместе со шнеком и частично выходит из корпуса. Корпус и шнек снабжены отдельными каналами для обогрева и охлаждения.

Загруженный материал перемешивается и пластицируется между зубцами корпуса и винтовой поверхностью шнека и выходит в виде жгутов, подвергающихся затем измельчению.

Шнековый смеситель «Ко-кнетер» обладает высокой производительностью — до 500 кг/ч продукта и благодаря весьма интенсивному перемешиванию обеспечивает получение стандартной продукции. Он может успешно применяться для переработки смесей с низким содержанием смолы.

Для резольных порошков шнековый метод находится еще в стадии освоения, вальцовый же для них менее эффективен, чем для новолачных, так как резольные смолы медленнее плавятся и обладают большей вязкостью. Поэтому резольные порошки вальцуются медленнее и требуют больше подрезок, а свальцованные листы необходимо охлаждать быстрее из-за повышенной термоактивности при температуре вальцевания.

Технические требования к пресс-порошкам

Технические требования к материалу определяются условиями эксплуатации готовых изделий.

Важнейшие свойства пресс-порошка следующие:

1. *Удельный объем*, т. е. объем 1 г порошка в миллилитрах. Слишком рыхлый, объемистый порошок требует большого размера пресс-форм, удорожая и утяжеляя их. Определяют удельный объем путем деления объема сосуда, заполненного порошком, на массу порошка.

Для конструирования пресс-форм большое значение имеет также *объемный коэффициент*, т. е. отношение объема пресс-порошка к объему полученного пресс-изделия.

2. *Влажность* пресс-порошка определяет его поведение при прессовании. Повышенная влажность может привести к образованию

вздутый (пузырей), пониженная же влажность обычно связана с пониженной текучестью.

Влажность порошка обычно устанавливают по изменению его массы при нагревании в течение 30 мин при 105 °С.

3. *Текучесть* пресс-порошка определяет его способность растекаться по внутренней полости и точно воспринимать требуемую конфигурацию. Низкая текучесть дает недооформленное изделие, а чрезмерно высокая приводит к вытеканию массы из пресс-формы.

Текучесть обычно определяют в пресс-форме Рашига (рис. 51). Таблетку термореактивного пресс-порошка весом 7,5 г закладывают в пресс-форму, нагретую до определенной температуры; для фенольных пресс-порошков — до 160 °С. Таблетку запрессовывают при давлении 300 кгс/см² в течение 3 мин. Текучесть порошка определяется длиной стержня отпрессованного образца в миллиметрах.

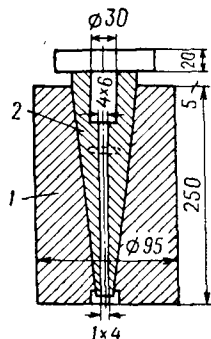


Рис. 51. Пресс-форма Рашига:

1 — стальная обойма;
2 — съемный стальной кокус.

Наиболее полно текучесть материала и продолжительность его отверждения определяется на пластомере Канавца. Пластомер представляет собой вращаемую электродвигателем пресс-форму (рис. 52), состоящую из двух соосных цилиндрических деталей — матрицы и штыря, имеющих рифленные поверхности для прочного сцепления с прессуемым образцом. Пресс-материал загружается в полость между поверхностями матрицы и штыря и прессуется при 170 °С (для фенопластов) и удельном давлении 300 кгс/см². При

прессовании вращается матрица, передающая соответствующее усилие через прессуемый материал на динамометр, причем на барабане динамометра вычерчивается на миллиметровой бумаге график изменения вязкости во времени (рис. 53). Время отверждения определяют, опуская вертикальную линию на ось абсцисс из точки С, соответствующей вязкости $2 \cdot 10^9$ П, характерной для отвержденного образца. Текучесть определяется по длине участка кривой, близкого к горизонтали.

4. *Водопоглощение* имеет решающее значение для электрических и некоторых других свойств пресс-материала. Повышенное водопоглощение снижает диэлектрические свойства и может вызвать коробление пресс-изделия.

Водопоглощение обычно определяется по привесу образцов, выдержанных в воде 24 или 48 ч.

5. *Теплостойкость* характеризует способность пресс-изделия не деформироваться при высокой температуре. Обычно проводится определение теплостойкости по Мартенсу. Для этого стандартный брусок помещают в термостат и подвергают изгибающему усилию под действием груза. Скорость нагревания термостата 50 °С в час. Мерой теплостойкости является температура, при которой брусок прогнется на определенную величину (т. е. конец металлического

рычага, скрепленного с бруском, опустится на 6 мм) или разрушится.

6. *Усадкой* называется уменьшение размеров отпрессованного изделия при его охлаждении; вызывается она термическим сжатием при охлаждении и углублении процесса поликонденсации. Усадка может сопровождаться короблением изделий, а также их

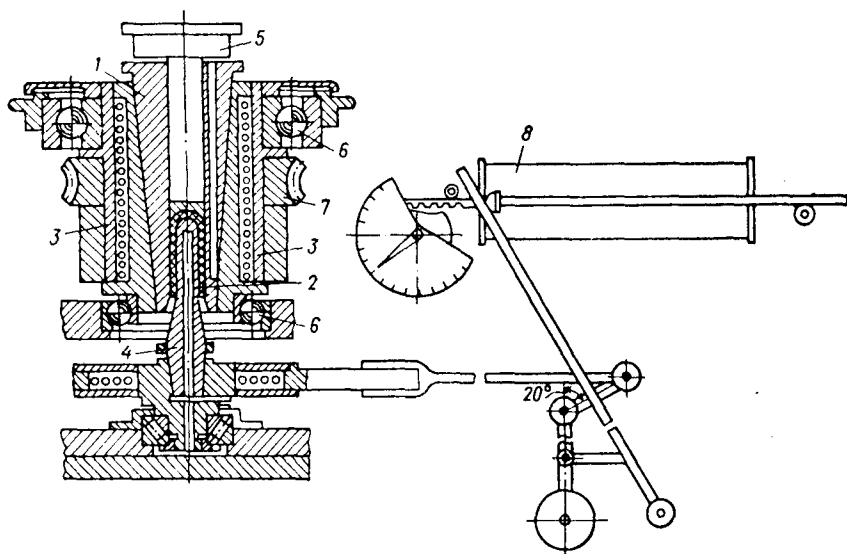


Рис. 52. Пластомер Канавца:

1 — пресс-форма; 2 — испытуемый образец; 3 — электрообогрев; 4 — оформляющий штырь; 5 — пуансон; 6 — подшипник; 7 — шестерня; 8 — записывающий прибор.

растрескиванием при наличии металлической арматуры; при применении минерального наполнителя и увеличении его процентного содержания усадка уменьшается.

Для нахождения величины усадки при определенных условиях отпрессовывают диск и измеряют его диаметр после охлаждения до комнатной температуры.

Усадку (в %) определяют по формуле:

$$y = - \frac{B - B_0}{B_0} \cdot 100$$

где B — размер пресс-формы при комнатной температуре, мм;

B_0 — размер охлажденного диска, мм.

7. *Удельное поверхностное электрическое сопротивление* представляет собой выраженное в омах сопротивление 1 см² поверхности образца току, проходящему от одной до другой стороны этого квадрата.

8. *Удельным объемным электрическим сопротивлением* называется сопротивление прохождению тока от одной до другой

грани кубика с величиной ребра 1 см. Объемное сопротивление выражается в ом-сантиметрах.

9. *Электрическая прочность* — это напряжение, пробивающее образец толщиной в 1 мм.

10. *Тангенс угла диэлектрических потерь* характеризует диэлектрические потери посредством рассеивания энергии в переменном поле. Эти потери зависят от частоты тока и обычно измеряются при 50 и 10^6 Гц.

11. *Диэлектрическая проницаемость* определяет удельную диэлектрическую емкость материала. С повышением диэлектрической постоянной увеличиваются диэлектрические потери, т. е. ухудшаются электроизоляционные свойства материала.

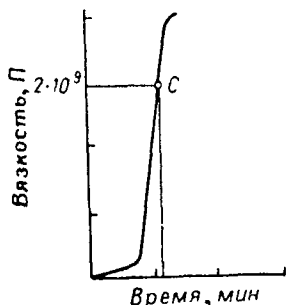


Рис. 53. Изменение вязкости в зависимости от времени.

Скорость прессования практически измеряется в секундах на 1 мм толщины изделия. Она составляет $\sim 50-60$ с на 1 мм пресс-изделия для обычных порошков и 20 с на 1 мм — для быстро прессующихся. Более точно скорость отверждения определяется на пластомере Канавца.

Основными механическими свойствами, на которые испытываются пресс-изделия, являются: прочность при растяжении, изгибе, сжатии, ударная вязкость и твердость по Бринеллю. Для определения ударной вязкости образца в условиях эксплуатации наиболее характерной является ударная вязкость брусков с надрезом, которая обычно значительно ниже, чем для гладких образцов. Отношение прочности бруска с надрезом к прочности бруска без надреза различно для разных пластмасс и называется относительной ударной вязкостью пресс-изделий.

Свойства основных типов фенолоформальдегидных пресс-порошков

	К-18-2	Монолит	К-21-22
Удельный объем порошка, см ³ /г	2,5	2,5—2,9	2,8
Плотность пресс-изделия, г/см ³	1,4	1,3—1,5	1,4
Содержание летучих и влаги, %	—	4,5	—
Текучесть по Рашигу, мм			
1-й класс	35—180	45—180	30—180
2-й »	35—80	45—75	30—80
3-й »	81—130	76—110	81—130
4-й »	131—180	111—140	131—180
Ударная вязкость, кгс · см/см ²	4,0	4,0—5,0	4,2
Прочность, кгс/см ²			
при растяжении	375—530	300	320—543
при изгибе, не менее	500	550	500
при сжатии	1 400	1500	1400
Модуль упругости, кгс/см ²	75 000—77 000	70 000—90 000	82 400—87 000

Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	30	30	30
Теплостойкость по Мартенсу, °С	115—123	110	112—118
Удельная теплоемкость, кал/(г·°С)	0,32—0,33	0,35	0,35—0,36
Теплопроводность, ккал/(м·ч·°С)	0,18—0,20	0,18—0,20	0,18—0,20
Коэффициент линейного расширения	4,6—5,3·10 ⁵	—	4,3—5,3·10 ⁶
Водопоглощение за 24 ч, %	0,3	0,35—0,4	0,25
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	1·10 ⁹	1·10 ¹⁰	8·10 ¹²
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	1·10 ⁹	2·10 ¹⁰	5·10 ¹²
Диэлектрическая проницаемость			
при 50 Гц	9	7—10	7,5—9,6
при 10 ⁶ Гц	6—7	6—7	5,4
Тангенс угла диэлектрических потерь			
при 50 Гц	0,52—0,73	0,06—0,10	до 0,09
при 10 ⁶ Гц	—	0,04	0,042
Электрическая прочность, кВ/мм	10	7	13

Фенолоальдегидные пресс-порошки перерабатываются в изделия методом горячего прессования. Условия прессования: удельное давление 150—350 кгс/см² при 180—190 °С, причем рекомендуется предварительный подогрев пресс-порошка.

Для основных видов пресс-порошков их наименование расшифровывается следующим образом: буква «К» обозначает слово композиция, число, следующее за буквой, — номер смолы, причем номера 20 и ниже соответствуют новолачной смоле, а выше — резольной. Последнее число характеризует наполнитель: 2 — древесную муку, 3 — слюду, 6 — асбест и т. д.

Например, марка К-18-2 обозначает пресс-порошок на основе новолачной смолы 18 с наполнителем древесной мукой.

Новолачные пресс-порошки типа К-18-2 используют для производства изделий технического и бытового назначения. Из них изготовляют выключатели, штепсельные розетки, распределители зажигания, подносы, канцелярские стаканы и т. д. Эмульсионные новолачные пресс-порошки используются аналогично К-18-2, т. е. для изготовления изделий технического и бытового назначения, но у изделий из них выше механическая прочность и лучше внешний вид.

Резольные пресс-порошки типа К-21-22 применяются для производства изделий с повышенными диэлектрическими свойствами.

Разновидностью новолачных порошков является *пультвербакелит* — тонкоизмельченная новолачная смола, обладающая высокой температурой каплепадения, минимальным содержанием свободного фенола и смешанная с гексаметилентетрамином. Пультвербакелит

применяется в качестве связующего для получения абразивных изделий и для изготовления оболочковых литейных форм.

Совмещение фенольных смол с полимеризационными полимерами позволяет получать материалы с повышенной, сравнительно с фенопластами, водо- и кислотостойкостью и стабильными электроизоляционными свойствами. Из таких пресс-материалов широкое распространение получили фенолит, декоррозит и пресс-порошки ФКП.

Фенолит и декоррозит получают по вальцовому способу с применением в качестве связующего смеси новолачной смолы и поливинилхлорида. Наполнителями служат кизельгур, каолин, древесная мука и др. В производстве пресс-порошков ФКП связующим являются продукты совмещения новолачной смолы с нитрильным синтетическим каучуком, содержащие от 5 до 30% каучука. Из порошков ФКП-1 и ФКП-2, содержащих в качестве наполнителя древесную муку, получают изделия с повышенной ударной вязкостью. Пресс-материалы ФКП М-10, ФКП-15 и ФКП-25 обладают повышенной водостойкостью и стабильными диэлектрическими свойствами.

Фенолит и некоторые марки ФКП применяются для изготовления изделий, работающих в условиях тропического и субтропического климата.

ПРЕСС-МАТЕРИАЛЫ С ДЛИННОВОЛОКНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Волокнит

Для повышения механических свойств пресс-изделий, и в первую очередь ударной вязкости, применяют длинноволокнистые наполнители. Основной вид пресс-материалов с повышенными механическими свойствами — *волокнит*, получаемый обычно на основе резольной эмульсионной смолы.

Примерная рецептура (вес. %):

Эмульсионная смола (в пересчете на сухую)	40—60
Хлопковая целлюлоза (линт)	43—48
Минеральный наполнитель (каолин или тальк)	5—10
Олеиновая кислота	1—2
Известь	1

В качестве эмульсионной смолы обычно применяется смола К-6.

Технологический процесс получения волокнита (рис. 54) состоит из 1) стандартизации смолы, 2) смешения, 3) сушки и 4) стандартизации волокнита.

Стандартизация смолы заключается в разбавлении ее этиловым спиртом до получения раствора со стандартной вязкостью, что необходимо для обеспечения хорошей пропитки волокна. В качестве стандартизатора служит варочный аппарат приготовления смолы,

Смешение проводится в двухлопастном смесителе или на бегунах. В первом случае в смесителе вначале замешивают смолу с олеиновой кислотой. Затем, после 5—10 мин перемешивания, по-

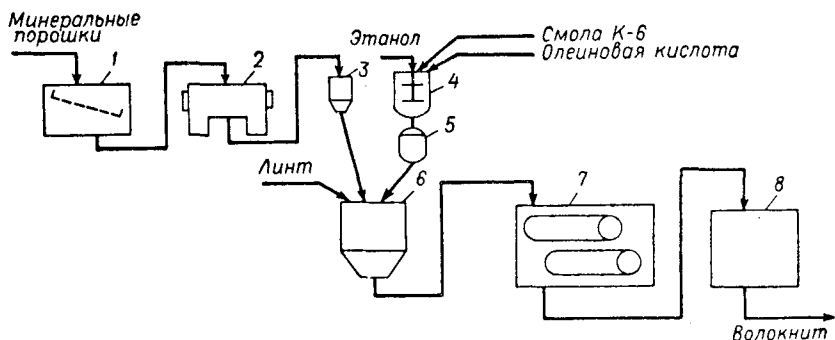


Рис. 54. Схема производства волокнита:

1 — сито; 2, 4, 6 — смеситель; 3, 5 — мерник; 7 — ленточная сушилка; 8 — стандартный мерник.

степенно добавляют линт и перемешивание продолжают еще ~ 30 мин, причем меняют направление вращения лопастей.

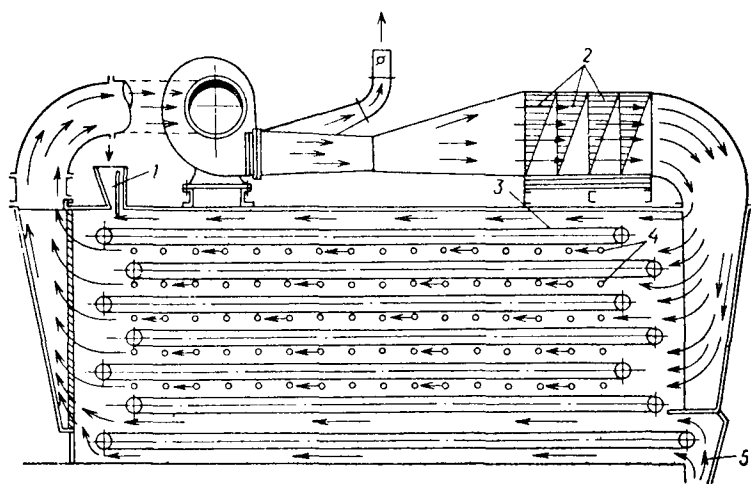


Рис. 55. Схема ленточной сушилки:

1 — бункер питателя; 2 — бункеры для сухого материала; 3 — калориферы; 4 — паровые змеевики; 5 — бесконечная лента.

Остальные компоненты засыпают равномерно по поверхности перемешиваемой массы и продолжают перемешивание около 60 мин.

При повышенной вязкости массы перемешивание иногда ведут при небольшом подогреве (~ 50 °С).

Бегуны часто применяются, как известно, для распушки волокнистых материалов. Поэтому перемешивание на бегунах дает лучшую пропитку наполнителя смолой,

Бегуны состоят из вращающейся горизонтальной плиты-чаши, на поверхности которой перемещаются два массивных чугунных катка, называемых бегунами. Материал перемешивается, измельчается и разрыхляется между бегунами и чашей.

Сушить сырой волокнит можно в турбинных сушилках специальной конструкции и в ленточных сушилках.

Ленточная сушилка (рис. 55) представляет собой кожух прямоугольного сечения, внутри которого расположены одна над другой несколько транспортерных лент из листовой стали или сетки. Сырой материал поступает сверху через вальцовый питатель на верхнюю ленту и пересыпается на следующую, которая движется в обратном направлении, и т. д. С нижней ленты высушенный материал высыпается наружу. Сушка производится горячим воздухом, проходящим над лентами.

Высушенный волокнит подвергается стандартизации посредством смешения нескольких партий.

Свойства волокнита

Плотность, г/см ³	1,35—1,45
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	300
при изгибе	500
при сжатии	1200
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	9
Усадка в направлении, перпендикулярном движению пуансона, %	0,8
Относительное удлинение при разрыве, %	0,38
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	25
Теплостойкость по Мартенсу, °С	110
Удельная теплоемкость, кал/(г·°С)	0,3—0,34
Теплопроводность, кал/(с·см·°С)	5—5,5·10 ⁻⁴
Коэффициент линейного расширения	3,0—3,5·10 ⁻⁵
Водопоглощение за 24 ч, %	0,4
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	1·10 ⁷
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	1·10 ⁷
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,88
Электрическая прочность, кВ/мм	2
Содержание летучих и влаги, %	5
Текучесть по Рашигу, мм	20—120
Скорость отверждения (на пластомере при толщине образца 3 мм), с	97—115

Слабые кислоты и щелочи на волокнит практически не действуют, а сильные разрушают.

Условия прессования

Температура, °С	
изделий	150—160
образцов	155±5
Удельное давление, кгс/см ²	
изделий	250—350
образцов	350±50
Выдержка на 1 мм толщины, мин	
изделий	1
образцов	0,6—1,5

Свойства новолочного волокнита такие же, как и резольного. Если в качестве волокнистого наполнителя применяется длинноволокнистый хлопок, то получается высокопрочный волокнит. Еще выше механические свойства у «кордоволокнита», для изготовления которого в качестве наполнителя применяются кордовые нити, получаемые в качестве отхода при обработке регенерата — изношенных автопокрышек.

Асборезиты. Стекловолокниты

В качестве связующего в производстве асборезитов обычно применяется смола К-6. Наполнителем является хризтиловый асбест высших сортов, а также каолин или тальк. Смазкой служат соли олеиновой кислоты или мыло «монополь», которое представляет собой продукт частичного омыления ализаринового масла едким натром.

Примерная рецептура для асборезитов, применяемых в производстве тормозных колодок (вес. ч.):

Смола К-6	32	Каолин	5
Асбест	61	Мыло «монополь»	2

Технологический процесс производства асборезитовой композиции состоит из смешения, таблетирования, вальцевания и сушки.

Замешивание компонентов проводится в двухлопастных смесителях. Вначале загружают смолу, минеральные наполнители и смазку. После 10-минутного перемешивания постепенно вводят асбест в течение 20—25 мин и продолжают перемешивание, периодически меняя направление вращения лопастей.

Перемешанная масса поступает из смесителя в цилиндрическую пресс-форму и таблетруется на гидравлическом прессе. Затем таблетка, представляющая собой цилиндрический блок, извлекается из пресс-формы, вновь закладывается в нее на бок и таблетруется повторно. Такое таблетирование, повторяемое 3—4 раза, служит для более равномерного распределения смолы по поверхности волокон асбеста. Контроль таблетирования производится по наружному осмотру излома таблетки. Таблетированный сырой асборезит пропускается через охлаждаемые бесфрикционные валки 6—12 раз с постепенным уменьшением зазора от 12 до 2 мм. При вальцовой прокатке происходят дополнительная гомогенизация и уплотнение массы и получаются тонкие листы, удобные для сушки. Сушка сырых асборезитовых листов проводится в полочных вакуум-сушильных шкафах, а также в турбинных сушилках при температуре не выше 80 °С. Высушенный асборезит подвергается стандартизации путем смешения различных партий.

Сухой асборезитовый материал таблетруется, причем ввиду его низкой текучести желательнее изготавливать таблетки, по форме близкие к готовым изделиям. Таблетки подвергаются дополнительному подогреву до 100—130 °С и прессуются при 160—175 °С и удельном давлении 300—450 кгс/см².

Продолжительность выдержки около 1 мин на 1 мм толщины изделия.

Асборезитовые изделия обладают высокими фрикционными свойствами, а также тепло- и термостойкостью.

Основное применение асборезитов — для тормозных колодок. Кроме того, из асборезита прессуют коллекторы и детали приборов, работающих при повышенной температуре.

Распространенными в СССР марками асборезита являются: К-Ф-3, К-6, К-6-Б и К-3.

Свойства асборезитовых материалов

	К-Ф-3	К-6
Плотность, г/см ³	1,7—1,85	1,84
Прочность, кгс/см ²		
при изгибе	700	700
при сжатии	1000	800
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	20	18—20
Усадка в направлении, перпендикулярном движению пуансона, %	0,3	0,4
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	30	—
Коэффициент трения по Амслеру (без смазки, при удельном давлении 10 кгс/см ² и числе оборотов 180—200) после первого часа испытания	0,33	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С	200	200
Жаростойкость по Шрамму, класс	4	—
Текучесть по Рашигу, мм	120—180	110—180
Водопоглощение за 24 ч, %	1,0	0,8
Маслостойкость за 24 ч, %	0,1	—
Удельное поверхностное электрическое сопротивление при 200±10 В, Ом	—	1·10 ⁷
Удельное объемное электрическое сопротивление при 200±10 В, Ом	—	1·10 ⁵ —1·10 ⁶
Электрическая прочность, кВ/мм	—	0,9—0,5

Условия прессования

Оптимальная температура прессования без предварительного подогрева, °С	175—185	170—180
Оптимальное удельное давление прессования, кгс/см ²	450	450
Выдержка на 1 мм толщины, мин		
изделия	1,5	—
образца	1,5	1,5

Прессовочные материалы в незапрессованном состоянии не должны содержать посторонних примесей и загрязнений. Поверхность изделий из прессовочного материала должна быть гладкой, без вздутий и посторонних включений и не иметь непропитанного наполнителя в виде волокон и нерасщепленных штабиков асбеста, цвет поверхности из смоляного покрова — от серого до коричневого неоднотонного цвета с ясно выраженной структурой; для изделий из асборезитовых пресс-материалов — также от серого до коричневого (обычно цвет не нормируется).

В отечественной промышленности широко известны пресс-материалы АГ-4В и АГ-4С, которые представляют собой композиции

на основе модифицированной фенолоформальдегидной смолы и стекловолокнистого наполнителя.

Технологический процесс изготовления материала АГ-4В начинается с подготовки стекловолокна: резки его на волокна длиной 2—10 см и распушки на специальной машине. Затем смолу смешивают со стекловолокном в соотношении 35—40 вес. ч. смолы на 100 вес. ч. наполнителя. Перемешанную композицию подвергают повторной распушке на раздирающем станке и сушат в одноленточной сушилке с высокочастотным подогревом. Материал АГ-4С отличается ориентированным расположением стекловолокна. Он получается в результате пропитки и сушки стеклонитей с последующей намоткой образовавшейся ленты.

СЛОИСТЫЕ ФЕНОПЛАСТЫ

Слоистые пластические массы представляют собой композиции, составленные из чередующихся слоев наполнителя и связующего. В качестве наполнителя применяют ткани, бумагу, фанерный шпон и другие материалы, имеющие в развернутом состоянии форму листа.

В зависимости от природы наполнителя слоистые пластики разделяются на следующие виды:

текстолит — с тканевым наполнителем; кроме обычного текстолита, изготавливаемого чаще всего на хлопчатобумажной ткани, выпускают асботекстолит — на асбестовой ткани и стеклотекстолит — на стеклянной ткани;

гетинакс (или бумолит) — с бумажным наполнителем;

древеснослоистые пластики — с древесным шпоном в качестве наполнителя.

Текстолит

Важнейшее значение среди слоистых пластмасс имеет текстолит, широко применяемый в машиностроении благодаря сочетанию высокой механической прочности, близкой к прочности металлов, с типичными для пластмасс достоинствами: водо- и химической стойкостью, антифрикционными свойствами, легкостью и т. д.

Свойства текстолита определяются рядом факторов и, в первую очередь, характером наполнителя (ткани) и связующего (смолы), а также весовым соотношением между ними. Обычно в текстолите содержится 30—40% смолы. Механическая прочность текстолита повышается с увеличением удельной прочности исходной ткани, а также с уменьшением ее толщины. В зависимости от способа плетения ткани имеют различную прочность в разных направлениях. Прочность по основе, как правило, значительно выше прочности по утку. Поэтому, если нужно выравнять свойства текстолита в различных направлениях, то при сборке пакета для прессования нити основы располагают взаимно перпендикулярно на соседних полотнищах пропитанной ткани.

Чаще всего в качестве наполнителя применяют, в зависимости от назначения, хлопчатобумажные и синтетические ткани: миткаль, бязь, башмачную ткань, капрон и т. д.

Различные виды обработки ткани, применяемые в текстильной промышленности, отрицательно влияют на свойства текстолита. Отбелка, например, уменьшает прочность тканей, аппретирование и шлихтовка затрудняют пропитку тканей, что снижает механические свойства изделий.

Поэтому предпочтительно применять необработанные ткани, а шлихтованные ткани подвергать расшлихтовке, т. е. удалению клеящих веществ

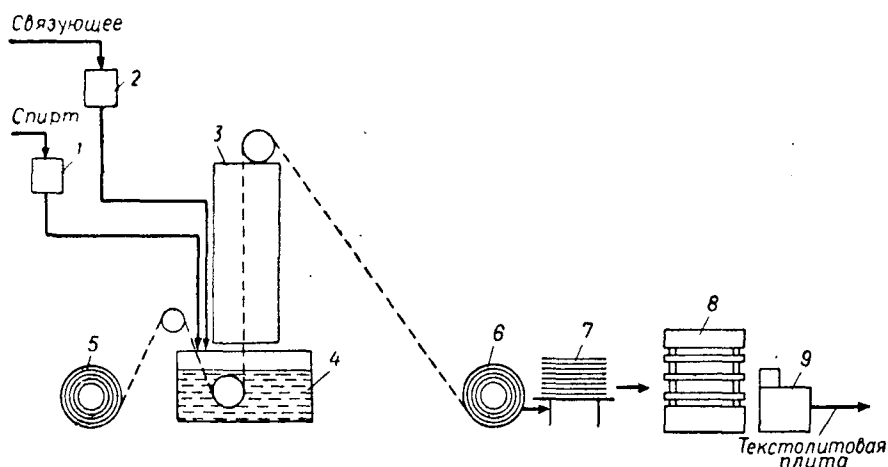


Рис. 56. Схема производства текстолитовых плит:

1—напорный бак для спирта; 2—напорный бак для связующего; 3—сушильная шахта; 4—пропиточная ванна; 5—рулон исходной ткани; 6—рулон пропитанной ткани; 7—стол для укладки пакетов; 8—гидропресс; 9—станок для обрезки плит.

В качестве связующего обычно применяют резольную эмульсию и резольные спиртовые лаки концентрацией 55—60%. Реже для пропитки используют сухие резольные смолы и фенолоспирты.

Технологический процесс производства текстолита (рис. 56) состоит из: 1) пропитки и сушки ткани и 2) прессования.

Пропиточно-сушильные машины, применяемые в производстве слоистых материалов, разделяются на вертикальные и горизонтальные.

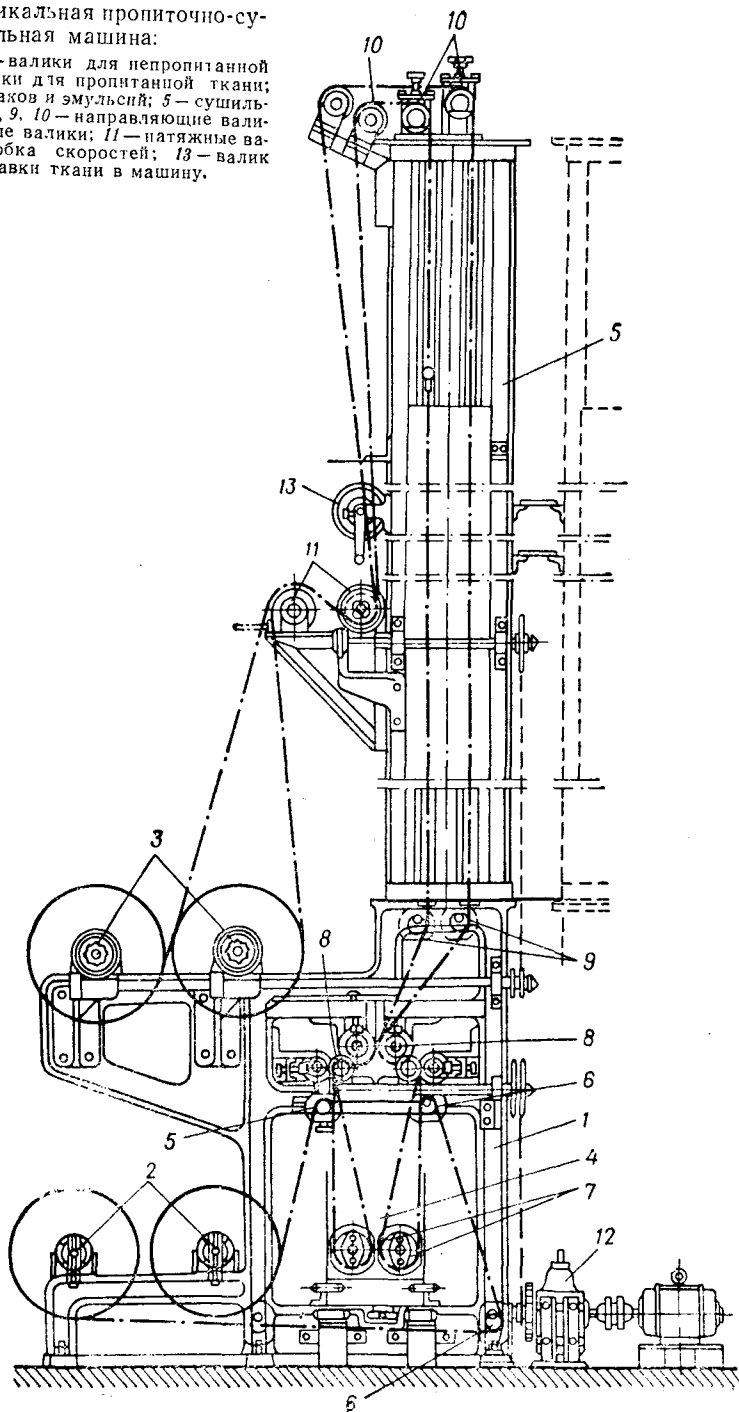
Вертикальная пропиточная машина (рис. 57) состоит из пропиточной ванны и сушильной шахты. Вспомогательными устройствами являются тяговые приспособления и воздушно-вентиляционная часть аппарата.

Чаще всего применяют сдвоенные аппараты с одновременной пропиткой и сушкой двух полотнищ ткани.

Рулоны исходной ткани располагаются на двух съемных валиках, снабженных тормозами. С этих рулонов ткань подается с двух

Рис. 57. Вертикальная пропиточно-сушильная машина:

1—станина; 2—валики для непропитанной ткани; 3—валики для пропитанной ткани; 4—ванна для лаков и эмульсий; 5—сушильная шахта; 6, 7, 9, 10—направляющие валики; 8—отжимные валики; 11—натяжные валики; 12—коробка скоростей; 13—валик для заправки ткани в машину.



сторон в ванну, в которой расположены два направляющих валика, погруженных в эмульсию или резольный лак для пропитки ткани. Ванна снабжена рубашкой для регулирования вязкости пропитывающей жидкости и шестеренчатым насосом — для рециркуляции ее между ванной и хранилищем.

По выходе из ванны пропитанная ткань проходит между двумя отжимными валиками 8, выравнивающими пропитку и удаляющими избыток смолы, затем через сушильную шахту 5, в которой расположены вертикальные трубы, обогреваемые паром. Кроме того, имеется наружный калорифер, через который в шахту подается горячий воздух. Применяется также обогрев шахт инфракрасными лучами. Сама шахта изготовлена из листовой стали, закрепленной на стальном каркасе. Сечение шахты прямоугольное, площадью $\sim 4 \text{ м}^2$; высота шахты $\sim 12 \text{ м}$.

Скорость движения ткани — до 30 м/мин; она может регулироваться коробкой скоростей, передающей движение валикам от электродвигателя.

Меньшая скорость принимается для более толстых сортов ткани, которые медленнее просушиваются, и для эмульсий, испаряющих влагу медленнее, чем лаки. Температуру воздуха в шахте во избежание вздутий и усиленного испарения спирта, который мог бы дать с воздухом взрывоопасную концентрацию, поднимают ступенчато снизу вверх. Обычно в шахте создаются три температурные зоны: нижняя — около 80, средняя — от 100 до 110 и верхняя — от 130 до 140 °С. Скорость воздуха $\sim 4 \text{ м/с}$. Производится рециркуляция влажного воздуха с целью экономии греющего пара и создания более мягкого режима сушки. Соотношение возвратного и свежего воздуха следует поддерживать в таких пределах, чтобы на 1 кг сухого воздуха приходилось меньше 57 г спирта, так как при этой концентрации паровоздушная смесь становится взрывоопасной. Насыщенный спиртовыми парами воздух отводится на рекуперацию спирта посредством адсорбции его паров силикагелем или активированным углем.

В процессе сушки происходит удаление летучих, дальнейшая поликонденсация и переход смолы (до 10%) в неплавкое состояние. Это ускоряет в дальнейшем процесс прессования текстолита и предупреждает вытекание смолы при запрессовке. Однако чрезмерное углубление процесса поликонденсации переводит смолу в неразмягчаемое состояние, и полученный текстолит легко расслаивается.

Содержание летучих в конце сушки 2—4%.

Пройдя шахту, пропитанная ткань огибает верхний валик, установленный на крышке шахты, проходит натяжные валики и, потеряв липкость, наматывается на приемный валик 3 в виде пропитанной высушенной ткани.

Контроль пропитки и сушки ведут по вязкости лака или эмульсии и по температуре воздуха в различных зонах. В готовой пропитанной ткани определяют содержание смолы, летучих и количество соединений, не растворяющихся в ацетоне.

Характеристика вертикальной пропиточной машины

Производительность машины	
по тяжелой ткани (башмачная)	
пог. м/ч	412
т/ч	0,323
по легкой ткани (бязь)	
пог. м/ч	720
т/ч	0,175
Длина хода ткани, пог. м	12
Время сушки (башмачная ткань), мин	3,5
Удельная производительность на 1 м ³ сушильного объема для башмачной ткани, пог. м/(м ³ ·ч)	68,8
Расход пара на 1 т пропитанной башмачной ткани, т/ч	0,625
Расход воды на 1 т пропитанной башмачной ткани, м ³ /т	2,5
Расход электроэнергии на 1 т башмачной ткани, кВт·ч/т	14,5

Пропитанная и высушенная ткань прессуется в плиты различной толщины, из которых получают изделия механической обработкой, некоторые же изделия изготовляют непосредственным прессованием пропитанной ткани.

Для производства текстолитовых плит применяют этажные плиточные гидравлические прессы. На специальном столе пропитанную ткань укладывают в пакеты, причем количество слоев определяет толщину готовой плиты.

Полученные пакеты укладывают посредством подъемного стола на плиты прессы, пускают внутрь плит обогревающий пар и включают давление на рабочий плунжер, который поднимается вверх. Под действием плунжера плиты сближаются, производя давление на текстолитовые плиты порядка 100—110 кгс/см².

Под влиянием тепла и давления смола в пропитанной ткани размягчается и склеивает отдельные слои в сплошную плиту, переходя в конце процесса прессования в резит.

Выдержка под давлением ~4 мин на 1 мм толщины изделия, она увеличивается для толстых плит.

Когда запрессовка текстолита закончена, выключают обогревающий пар и внутрь стальных плит дают охлаждающую воду, так как выгрузка горячих плит из прессы могла бы привести к короблению и появлению вздутий при охлаждении на воздухе.

Температура прессования текстолита ~160 °С, при более низкой температуре удлиняется время прессования, а более высокая может вызвать усиленное вытекание смеси. Необходимо поддерживать также и определенное давление, выше которого происходит разрыв ткани, а ниже — ослабляется прочность склеивания слоев.

Машиностроительные и электротехнические детали изготовляют из текстолитовых плит путем механической обработки. Текстолитовые вкладыши для подшипников получают цельнопрессованными или набирают из плит.

Благодаря высоким антифрикционным свойствам текстолитовые вкладыши могут работать без масляной смазки, но при водяном

орошении трущихся частей, так как текстолит плохо проводит тепло. Добавка графита к текстолиту в процессе изготовления повышает его теплопроводность и антифрикционные свойства. Применение текстолитовых подшипников на прокатных станах дает значительное по сравнению с вкладышами из цветных металлов удлинение срока службы.

Текстолитовые бесшумные передаточные шестерни, применяемые в авто- и авиастроении, изготавливают следующим образом. Вначале из пропитанной ткани вырезают сегменты, из которых набирают заготовку обода — наиболее ответственной части шестерни. При наборе сегменты взаимно смещены по окружности; такая композиция обода выравнивает его механические свойства по окружности. Остатки ткани рубят штампом; полученная таким образом текстолитовая крошка идет на менее ответственные части шестерни и на другие изделия. Набор сегментов прессуется при удельном давлении 300 кгс/см^2 и температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$.

Заготовку средней части шестерни составляют из крошки, выложенной с обеих сторон профилированными шайбами из пропитанной ткани. Заготовку всей шестерни также составляют из отдельных частей, таблетуют ее при 70°C и давлении 140 кгс/см^2 , а затем прессуют в пресс-форме при $160\text{--}170^\circ\text{C}$ и давлении 300 кгс/см^2 в течение 25 мин. Отпрессованную шестерню (для полного перевода смолы в стадию С и снятия внутренних напряжений) проваривают в минеральном масле при 130°C в течение 12 ч.

Зубья шестерни нарезают на фрезерном станке.

Текстолитовая крошка, получаемая как отход в производстве текстолитовых шестерен и некоторых других изделий, перерабатывается посредством прессования. Механические свойства прессованной крошки ниже свойств обычного текстолита.

Текстолитовые плиты могут перерабатываться в изделия также методом повторного формования, использующего остаточную пластичность текстолита (ввиду неполного отверждения и способности ткани к удлинению). При повторном формовании из текстолита вырезается близкая по форме к изделию заготовка, которая штампуется или изгибается при подогревании до $150\text{--}160^\circ\text{C}$. Метод повторного формования пригоден лишь для изделий несложной формы.

Кислотостойкие текстолитовые трубы получают на трубноммоточной машине, состоящей из трех стальных валков, обогреваемых паром или электричеством. Стальной сердечник с закрепленной пропитанной и высушенной тканью свободно лежит на двух нижних валках машины, которые вращаются в одну сторону. Третий валок — нажимной — лежит на формируемой трубе. В процессе вращения валков происходит размягчение смолы и склеивание ткани под давлением, при этом образуется труба, которая снимается с машины вместе с сердечником, удаляемым затем из трубы.

Текстолит на основе капронового или нейлонового наполнителя обладает рядом повышенных технических свойств, очень малым водопоглощением и незначительными диэлектрическими потерями. Кроме того, на его свойства мало влияют изменения относительной влажности окружающего воздуха.

Физико-механические свойства текстолита марки А

Плотность, г/см ³	1,3—1,4
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	
по основе	500—1000
по утку	400—500
при сжатии	
перпендикулярно слоям	2300—2500
параллельно слоям	1300—1500
при изгибе перпендикулярно слоям	800—1600
Сопrotивление раскалыванию, кгс	300
Ударная вязкость (перпендикулярно слоям), кгс · см/см ²	20—80
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	30
Коэффициент трения	0,015—0,02
Теплостойкость по Мартенсу, °С	120—130
Теплопроводность, кал/(см · с · °С)	$5 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-4}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	10^{10} — 10^{11}
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	10^{10} — 10^{11}
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	8
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,02—0,08
Электрическая прочность, кВ/мм	4,24

Стеклотекстолит

Исключительно высокими электроизоляционными и механическими свойствами обладает стеклотекстолит, получаемый при использовании в качестве наполнителя стеклянной ткани. Обычно применяют комбинированную ткань со стеклянными и хлопчатобумажными нитями. Если в качестве связующего применяются фенолоформальдегидные или кремнийорганические соединения, то процесс изготовления стеклотекстолита аналогичен в основном изготовлению обычного текстолита. Стеклянная ткань подвергается пропитке и сушке на обычных пропиточно-сушильных машинах, после чего пропитанную ткань раскраивают, собирают в пакеты и прессуют. Листовой и плиточный стеклотекстолит прессуют на этажных прессах. Изделия из стеклотекстолита получают механической обработкой на фрезерных или токарных станках, а цельнопрессованные детали — в пресс-формах, в которых закладывается пропитанная ткань. Давление и температура прессования различны в зависимости от характера связующего.

Стекловолоконный наполнитель снижает теплопроводность прессуемой заготовки, поэтому при использовании медленно отверждающихся связующих применяют дополнительную термообработку готовых изделий при 180—200 °С для фенолоформальдегидного и при 200—250 °С для кремнийорганического связующего. Содержание связующего 30—40 %.

Повышение механической прочности стеклотекстолита может быть достигнуто: 1) пропиткой стеклянных нитей смолой в процессе их изготовления и 2) предварительной гидрофобизацией их кремнийорганическими соединениями. Стеклотекстолит на гидрофобизированных нитях обладает повышенной термостойкостью и высокими стабильными диэлектрическими свойствами.

Стеклотекстолит применяется как конструкционный и электроизоляционный материал. Поэтому промышленные марки стеклотекстолита разделяются в основном на материалы конструкционного и электротехнического назначения.

Применение в качестве связующего легкоотверждающихся материалов, например ненасыщенных полиэфиров, позволяет значительно упростить технологию переработки и получать крупногабаритные изделия.

В качестве связующего при изготовлении стеклотекстолитов широко применяют также модифицированные фенолоформальдегидные (например, бутварофенольные), эпоксиднофенольные, фурфуроформальдегидные и фенолокремнийорганические смолы. В частности, широко известен стеклотекстолит КАСТ, изготавливаемый на основе бутварофенольной смолы БФ-3 (26—32 %) и стеклоткани Т (68—74 %).

Физико-механические свойства стеклотекстолита на фенолоформальдегидных смолах

	Электро-технический	Конструкционный
Плотность, г/см ³	1,65—1,85	Не более 1,85
Прочность при растяжении, кгс/см ²	900	—
по основе	—	1100—2700
по утку	—	800—1550
Сопротивление раскалыванию, кгс .	225	—
Ударная вязкость (перпендикулярно слоям), кгс·см/см ²		
вдоль основы	—	45—125
вдоль утка	—	35—45
Теплостойкость по Мартенсу, °С . .	180	185—200
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	10 ¹²	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹²	—
Водопоглощение за 24 ч, %	2	2,5—5
Диэлектрическая проницаемость . .	8,5	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,12	—
Электрическая прочность при 20 °С для листов толщиной 2—3 мм, кВ/мм	10—12	—

*Физико-механические свойства стеклотекстолита
на модифицированных фенольных и полиэфирных смолах*

	КАСТ (бут- варофеноль- ная смола)	ЭФ-32-301 (эпоксидно- фенольная смола)	СТ-911 (поли- эфирная смола)
Плотность, г/см ³	1,7—1,85	1,73	1,71
Прочность, кгс/см ²			
при растяжении			
по основе	3300	4080	4300
по утку	2100	2250	—
при сжатии			
вдоль слоев	—	2600	1535
перпендикулярно слоям	—	4200	—
при изгибе	—	4140	2700
Ударная вязкость, кгс·см/см ²			
по основе	80	148	525
по утку	60	120	—
Относительное удлинение			
при разрыве, %	2,5—3	—	—
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	33	—	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С	150—22	—	—
Водопоглощение за 24 ч, %	0,15—0,35	0,28	0,5—1,7
Тангенс угла диэлектрических потерь	—	0,014—0,017	0,023—0,025

Разновидностью стеклотекстолита является кремнийорганический стеклотекстолит, полученный на основе кремнийорганических смол. Он превосходит обычный стеклотекстолит на фенольных смолах по дугостойкости, меньшей зависимости электрических свойств от температуры и большей стабильности размеров после длительного нагревания при 250 °С.

Кремнийорганический текстолит применяется для изготовления панелей, прокладок, пазовых клиньев и других деталей электрических машин, работающих при 180—200 °С.

Асботекстолит и асболит

Асботекстолит, или слоистый асборезит, — это слоистый пластик, в котором наполнителем является асбестовая ткань, а связующим — резольная смола в виде эмульсии или лака.

Пропитка асбестовой ткани, аналогично пропитке хлопчатобумажной, проводится на вертикальных пропиточных машинах, но из-за трудности процессов пропитки и сушки — с меньшей скоростью. Содержание смолы в пропитанном материале 40—50%. Прессование асботекстолита производится на этажных прессах при 150—160 °С. В начале прессования применяют давление 15 кгс/см², а после нагрева прессуемого материала до 150 °С давление повышают до 100 кгс/см². Выдержка при температуре прессования зависит от толщины пресс-изделий и составляет ~3 мин для пакетов толщиной 2 мм и 2 ч 15 мин — для пакетов толщиной 12 мм. По окончании прессования плиты пресса охлаждают до 40—50 °С и асботекстолитовые плиты выгружают,

Асботекстолитовые плиты отличаются высокими фрикционными свойствами и теплостойкостью. Они применяются преимущественно для производства тормозных колодок, лент и дисков сцепления.

Однако дороговизна и дефицитность длиноволокнистого асбеста, используемого для изготовления асбестовых тканей, ограничивают применение асботекстолита; кроме того, по механическим свойствам он уступает текстолиту.

Асболит — слоистый материал, для которого в качестве наполнителя применяется асбестовая бумага (асбокартон). Асбокартон значительно дешевле и доступнее асбестовой ткани, так как изготавливается из более коротковолокнистого асбеста, но он обладает малой механической прочностью, что весьма затрудняет пропитку.

Асболит применяют для изготовления деталей низковольтных установок, распределительных щитков, прокладочных и упорных колодок для турбогенераторов и трансформаторов.

Свойства асботекстолита

Плотность, г/см ³	1,6
Прочность при изгибе, кгс/см ²	850—1000
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	20—25
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	30—45
Маслостойкость, %	1,0
Бензиностойкость, %	1,0
Потеря массы после прогрева в масле при 125 °С в течение 6 ч, %	3

Гетинакс

Гетинакс представляет собой слоистый пластик с бумажным наполнителем, по свойствам близкий к текстолиту. Уступает текстолиту по ударной прочности и прочности на скалывание, но превосходит его по электроизолирующим свойствам, особенно в условиях влажной атмосферы.

При изготовлении гетинакса для пропитки и сушки бумаги применяют горизонтальные машины, так как значительные механические усилия, действующие в вертикальной пропиточной машине, могут вызвать разрыв бумаги.

Основное отличие горизонтальной пропиточной машины (рис. 58) от вертикальной заключается в том, что сушильная камера расположена горизонтально и пропитанная бумага проходит на поддерживающих валиках, которые обрастают прилипающей к ним смолой, что является крупным недостатком горизонтальных машин.

Паровые обогревающие трубы расположены как над проходящей через шахту бумагой, так и под ней. Бумага подается с рулона 1 через сушильный барабан 2 и ролик 3 в пропиточную ванну 4. Пропитанная бумага проходит отжимные валики 6 и поступает на сушку в камеру 10. Скорость движения бумаги в среднем ~ 10 м/мин при конечной температуре сушки ~ 120 °С. Высушенная бумага наматывается на рулон 15, который переносится на

бумагорезательную машину для нарезания листов и складывания их в пакеты.

Пропитанная бумага гигроскопична и поэтому перед прессованием подвергается дополнительной просушке. Из пропитанной бумаги прессуют плиты различной толщины на этажных прессах и трубы — на трубоматочных машинах.

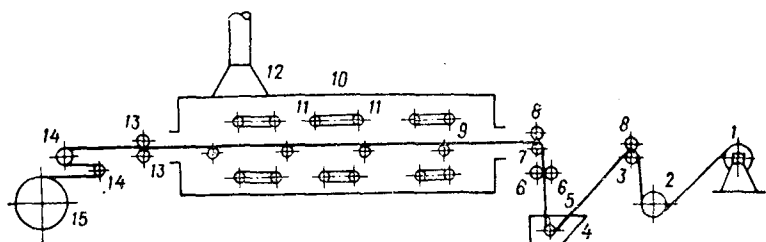


Рис. 58. Схема горизонтальной пропиточно-сушильной машины: 1—рулон наполнителя; 2—сушильный барабан; 3, 7—направляющий ролик; 4—пропиточная ванна; 5—валик; 6—отжимные валики; 8—прижимные валики; 9—поддерживающие ролики; 10—сушильная камера; 11—обогревающие трубы; 12—выхажной зонтик; 13—ведущие валики; 14—натяжные валики; 15—рулон, пропитанный связующим.

Гетинакс применяется для изготовления электроизоляторов, пластинчатых и трубчатых панелей, колодок зажимов, изолирующих шайб, прокладок, труб и цилиндров.

Физико-механические свойства гетинакса

Плотность, г/см ³	1,3—1,4
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	700—2000
при изгибе перпендикулярно слоям	800—2500
при сжатии перпендикулярно слоям	1500—2500
Сопротивление раскалыванию, кгс	160—200
Ударная вязкость (перпендикулярно слоям), кгс·см/см ²	13—20
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	25
Теплостойкость по Мартенсу, °С	150
Теплопроводность, кал/(см·с·°С)	$5 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-4}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	10^{10} — 10^{11}
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10^{10} — 10^{11}
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	7—8
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,01—0,07
Электрическая прочность, кВ/мм	12—30

Лакированная бумага

Односторонняя пропитка — лакировка бумаги — производится на лакировочной машине (рис. 59).

Над пропиточной ванной расположены по одной вертикали три соприкасающихся между собой валика. Нижний валик наполовину погружен в ванну с резольным лаком, средний — смазывается

лаком от нижнего, а верхний — от среднего, так что верхний валик покрывается тонкой пленкой лака.

Иногда над ванной располагают не три, а два валика. Бумага сматывается с рулона и огибает лакировочный валик, причем лакируется сторона бумаги, обращенная к валику.

В двух- и трехвалковых машинах толщина пленки регулируется степенью поднятия нижнего валика.

Применяют также ванны с одним валиком, нижняя часть которого погружена в лак, а верхняя соприкасается с бумагой. Рядом с лакировочным валиком расположен вспомогательный, который может приближаться к лакировочному валику и отделяться от него, регулируя таким образом толщину пленки лака.

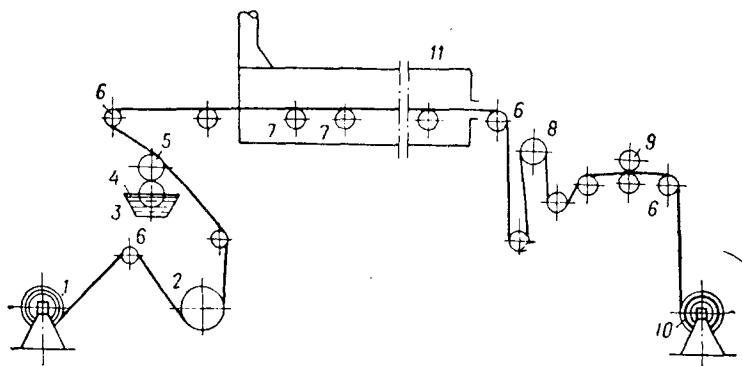


Рис. 59. Схема машины для лакировки бумаги:

1—рулон непропитанной бумаги; 2—сушильный барабан; 3—ванна с лаком; 4—погруженный валик; 5—лакировочный валик; 6—направляющие валики; 7—поддерживающие валики; 8—ведущий вал; 9—дисковые ножи; 10—рулон пропитанной ткани; 11—сушильная камера.

Во всех конструкциях скорость движения бумаги меньше окружной скорости лакировочного валика, благодаря чему лак полнее и равномернее сходится на бумагу; во избежание же прилипания лака при сушке бумага касается валиков в камере непропитанной стороной.

Из лакированной бумаги изготовляют электроизоляционные трубы и цилиндры на трубонамоточной машине. Перед поступлением на трубонамоточную машину лакированная бумага подсушивается на горячей плите или барабане.

Пропитка ткани и бумаги смолой может производиться сухим или рольно-сuspензионным методом (для бумаги).

Сухой метод пропитки, называемый также герколитовым, заключается в том, что на бумагу или ткань, проходящую над обогревательной плитой, подается порошкообразная резольная смола, которая плавится и пропитывает бумагу. Достоинство этого метода — отсутствие операции сушки, что весьма упрощает процесс и аппаратуру, но при сухом методе пропитка получается неравномерной.

Наиболее равномерную пропитку обеспечивает рольный метод, разработанный Э. И. Баргом и К. А. Садиковой. Сущность этого метода заключается в том, что смола вводится в бумагу в процессе ее изготовления, т. е. в рол, в котором обрабатывается водная целлюлозная масса; вводится смола в виде водной суспензии. В процессе рольной обработки происходит весьма совершенное перемешивание смолы с целлюлозными волокнами.

Полученная целлюлозно-смоляная водная масса поступает на пап-машину, где получают листы, подвергаемые затем сушке и прессованию.

ДРЕВЕСНОСЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ

В настоящее время большое распространение получили пластмассы на основе древесины, пропитанной синтетическими, обычно резольными, смолами. Пропитке смолами могут подвергаться деревянные бруски и древесная крошка, но наибольшее промышленное значение имеют древеснослойные пластики (ДСП), получаемые пропиткой или промазкой древесного шпона резольными смолами с последующим прессованием.

Древесный шпон — это тонкие пластины древесины, толщиной 0,5—1,2 мм, из которых готовится обычная фанера. В СССР применяется преимущественно березовый шпон, а за рубежом — буковый. Для пропитки применяется шпон определенной влажности, обычно не более 8%.

Введение смолы может производиться пропиткой в ваннах или автоклавах и намазкой на вальцах. Для пропитки применяют резольные лаки и эмульсии. Для поддержания заданной температуры и обеспечения необходимой вязкости пропиточной жидкости ванна снабжена рубашкой и змеевиком.

Листы шпона складывают в пачки и укладывают в кассеты, составленные из двух стальных рам с решетчатым днищем. Для ванн размерами 2200 × 900 × 2100 мм применяются кассеты 1660 × 700 × 1900 мм. Одна из рам — подвижная и может скрепляться с неподвижной рамой посредством крючка. При загрузке в кассеты листы шпона располагают так, чтобы направление волокон было вертикальным. Пачки перекалывают проволоочной сеткой толщиной 5—6 мм с ячейками 100 × 100 мм. Кассета с пачками загружается в ванну с помощью тельфера и находится в ней ~1 ч, после чего выгружается из ванны и остается подвешенной над ней ~30 мин для стекания избытка пропиточной жидкости.

Более совершенной, хотя и более сложной по аппаратурному оформлению, является пропитка в автоклавах. Автоклав представляет собой толстостенный стальной цилиндрический сосуд, в который тельфером загружается кассета с пачками шпона. Вначале с помощью вакуум-насоса в автоклаве создают вакуум 450—600 мм рт. ст. для того, чтобы удалить воздух из капилляров древесины, затем вводят лак или эмульсию и компрессором нагнетают

воздух. Пропитку ведут под давлением 4—8 кгс/см² в течение 1,5 ч. Избыточное давление обеспечивает более глубокую пропитку шпона. Количество смолы в пропитанном шпоне 16—24 %.

Для намазки смолы применяют клеевые вальцы с гладкой металлической поверхностью или резиновыми рифлеными оболочками при длине валков 1750—1830 мм и диаметре 300—400 мм. Валки, делающие 28—30 об/мин, расположены один над другим.

Пропитанный или намазанный шпон выдерживают 4 ч и подают на сушку, которую можно производить в конвективных или вакуумных сушилках. Часто применяют сушилки камерного или туннельного типа, шпон закатывают в них на вагонетках, причем листы (для более быстрой и равномерной сушки и во избежание их склеивания) перекадывают деревянными рейками.

Продолжительность и температура сушки зависят от ряда факторов, и в первую очередь толщины шпона, содержания смолы, начальной и конечной влажности шпона. Повышенная температура сушки в первом периоде может привести к образованию в смоле пузырей. Поэтому часто применяют многозонные сушилки, в которых температура постепенно повышается от первой зоны к последней. В среднем температура сушки шпона ~65° в начале и 90°С в конце. Применяются также ленточные сушилки, в которых листы шпона зажаты между двумя металлическими проволочными лентами.

На металлических прокладках, промазанных олеиновой кислотой или другой смазкой, высушенный шпон собирают в пакеты.

Разделение древеснослоистых пластиков на различные марки определяется в значительной степени методом сборки листов шпона, например для древеснослоистых пластиков марки ДСП-А соблюдается параллельное расположение волокон во всех слоях шпона. При этом достигается максимальная прочность в одном направлении, требуемая, например, для валков и вкладышей подшипников. При сборке пакетов пластика ДСП-Б, называемого также дельта-древесиной, через каждые 10—20 листов с параллельным расположением волокон укладывается один лист с перпендикулярно расположенными волокнами. Часто применяется перпендикулярное расположение волокон в двух соседних листах шпона, что выравнивает механические свойства пластика во взаимно перпендикулярных направлениях. Такая сборка пакетов характерна для ДСП-В.

Более равномерным распределением механических свойств обладает ДСП-Г, полученный звездообразной сборкой пакетов, при которой угол между направлениями соседних волокон равен 30°. Сборка пакетов ДСП-Г выполняется на столе, снабженном вращающимся диском. Шпон нарезают в виде квадратов, которые имеют в середине высверленные отверстия, и поочередно надевают на ось диска, причем после надевания каждого шпона диск поворачивают на 30° и закрепляют в этом положении защелкой.

Прессование пакетов шпона проводится на этажных прессах аналогично прессованию текстолитовых плит. На 1 мм толщины

изделия требуется 4—5 мин выдержки при 140—150 °С и удельном давлении 150—160 кгс/см². После выдержки пресс-изделие охлаждают, плиты раздвигают, а полученные листы и плиты выгружают.

Древеснослоистые пластики известны также под названиями бакелизованной фанеры, фанерита, лигнофолья и т. д. Лигнофоль — обычный древеснослоистый пластик на основе пропитанного древесного шпона. Фанеритом называют продукт прессования пакетов шпона, переложённых пропитанной бумагой. Фанерит дешевле гетинакса, но менее водостоек. Если пакет составлен из промазанных листов шпона, то материал называют бакелизованной фанерой.

По свойствам и применению близка к древеснослоистым пластикам древесная пресс-крошка, которую получают пропиткой и сушкой измельченного шпона. Отходы шпона подвергают измельчению и отсортировывают по величине частиц. Измельченный шпон загружают в сетчатые металлические ящики, которые опускают тельфером в ванну с пропиточной жидкостью. Продолжительность пропитки резольным лаком ~ 30 мин. Затем проволочную корзину тельфером поднимают из ванны, и после стекания излишнего лака пропитанная крошка поступает на сушку. Высушенную крошку таблетуют подобно текстолитовой, но с учетом пониженной текучести древесной крошки и ее усадки.

Выпускают также древеснослоистые пластики, армированные проволочной или проволочно-тканевой сеткой. Например, применяемый для силовых конструкций арктилит получают прессованием пакетов, собранных из пропитанного шпона, пропитанной хлопчатобумажной ткани и армирующей сетки, состоящей из проволочной основы и хлопчатобумажного утка. Середина комбинированных древеснослоистых пластиков состоит из брусков цельной древесины, а края — из пропитанного шпона.

Бакелизованную, или пропитанную древесину получают пропиткой деревянных заготовок или готовых деталей в автоклаве. Для пропитки применяют большей частью лиственные породы: березу, бук и осину. После загрузки древесины в автоклав в нем создают вакуум и засасывают резольную эмульсию или резольный лак. Внутри автоклава поддерживают давление 7—15 кгс/см². Пропитанная древесина подвергается затем термообработке для перевода смолы в стадию С.

Древеснослоистые пластики обладают высокими механическими свойствами и применяются в машино- авиа- и судостроении и в электротехнической промышленности. В химической промышленности они применяются для изготовления деталей аппаратов, работающих при значительных механических усилиях, например, мешалок. Весьма эффективно применение древеснослоистых пластиков в машиностроении для изготовления подшипников скольжения, бесшумных шестерен, валков и челноков ткацких станков, а также для подшипников в прокатных станах вместо цветных металлов, текстолита и дорогой высококачественной

древесины. Древеснослоистые подшипники служат в три-четыре раза дольше бронзовых.

Для смазки подшипников из ДСП применяют воду, смазочные масла и эмульсии. При пользовании водой наряду со смазкой происходит также и охлаждение подшипников. Однако следует учитывать, что применение воды вызывает коррозию стального вала, требует значительных усилий в пусковой момент и может привести к чрезмерному разбуханию пластика. Поэтому во многих случаях желательна комбинированная смазка, т. е. применение масляной смазки только перед пуском и перед остановкой аппарата.

Подшипники из ДСП целесообразно применять в узлах трения гидротехнических сооружений, в судовых и грузоподъемных механизмах, буровых и землесосных установках и т. д. Плиты и листы ДСП являются прекрасным материалом для сборных домов благодаря своей прочности, невосприимчивости к загниванию и гигиеничности.

Свойства древеснослоистых пластиков

Плотность, г/см ³	1,3
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении вдоль волокон	1100—1600
при скалывании по плоскости склейки	120—140
при изгибе	1000—2800
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	до 150
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	22—35
Водопоглощение за 24 ч, %	≤ 5

Сравнительные физико-механические показатели древесной и текстолитовой пресс-крошки

	Древесная крошка	Текстолитовая крошка
Плотность, г/см ³	1,3	1,25—1,4
Прочность, кгс/см ²		
при сжатии	1200	1000—1300
при изгибе	1200	1000—1200
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	14	10—20
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	20	30—50
Водопоглощение за 24 ч, %	2	0,5—2,0

Древесный шпон с модифицированной резольной смолой применяется для изготовления крупногабаритных изделий посредством формования при низких давлениях.

В строительстве широкое применение получили древесно-стружечные и древесноволокнистые плиты. *Древесностружечные плиты* представляют собой материал, в котором наполнителем являются отходы древесины в виде стружек, мелкой щепы и опилок. Наполнитель подсушивается до влажности 7—8% и замешивается с водной эмульсией или водным раствором терморезактивной смолы в количестве 7—12% от массы сухой древесины. Для повышения водостойкости прибавляют гидрофобные вещества, например парафиновые эмульсии. Пропитанная древесная масса поступает в лотки, в которых разравнивается и уплотняется под прессом без

нагревания. Затем следует прессование на этажных прессах при давлении 15—35 кгс/см² и температуре до 190 °С.

Для изготовления *древесноволокнистых плит* вначале древесные отходы пропаривают и дробят в водной среде. Полученную древесную массу смешивают со связующим и отливают в виде плит, которые затем прессуют на этажных прессах.

ФАОЛИТ

Фаолит представляет собой формовочную асбрезольную композицию, применяемую для изготовления кислотостойких труб, листов и химической аппаратуры. Помимо асбеста, в зависимости от назначения фаолита, в качестве наполнителей применяют песок и графит.

В настоящее время вырабатывается фаолит марок А, П и Т. Фаолит марки А с наполнителем асбестом применяется для изготовления кислотостойких труб, фитингов, аппаратов несложной конструкции и для футеровки. Наполнителем для фаолита П служит горный или речной песок с добавкой асбеста. Фаолит Т с наполнителем графитом и асбестом более теплопроводен и применяется для изготовления поверхности охлаждения в холодильниках. Фаолит Т труднее поддается механической обработке, чем фаолит А.

Сырьем для производства фаолита служат: фенол (синтетический), формалин (37%-ный), аммиачная вода (20—25%-ной концентрации), песок (для фаолита П), графит (для фаолита Т).

Технологический процесс изготовления фаолита в основном одинаков для различных марок, поэтому ниже описывается процесс изготовления фаолита марки А, как наиболее распространенного.

Производство фаолита состоит из следующих операций: 1) изготовление специальной резольной смолы; 2) замешивание смолы с асбестом; 3) вальцевание фаолитовой массы.

В зависимости от назначения фаолита дальнейший процесс протекает несколько различно. Так, при производстве фаолитовых труб следуют операции формования, отверждения в полимеризационной камере, забуртовки с механической обработкой и лакировкой, повторной термообработки в камере отверждения*. Для изготовления листов вальцованные заготовки каландруют и затем нагревают в камере отверждения. Листы, выпускаемые неотвержденными, не подвергают нагреванию.

Резольную смолу изготавливают с замедленной скоростью отверждения, чтобы таким образом избежать отверждения ее в процессе обработки на вальцах и в шнек-машине. Снижение скорости отверждения достигается уменьшением количества вводимого

* Принятый в практике термин «камера полимеризации фаолита» по существу неправилен, так как в камере происходит поликонденсация, приводящая к отверждению фаолита.

при синтезе катализатора — аммиачной воды. Соотношение мольных количеств фенола и формальдегида 5:6. Варку и сушку смолы проводят в варочно-сушильном котле обычной системы, применяемой для изготовления резольных смол и лаков. Готовая смола содержит до 19% свободного фенола при длительности отверждения 2—4 мин при 150 °С.

Замешивание смолы с асбестом производится в двухлопастном смесителе. Соотношение смола : асбест зависит от назначения фаолита. Для изготовления труб отношение смолы к асбесту 1:1,6, а для листов и пресс-изделий — 1:1 (по массе).

Загружаемый асбест состоит из смеси 95—97% антофилитового асбеста и 3—5% хризотилового асбеста. Волокна хризотилового асбеста, обладающие большей механической прочностью, образуют каркас массы, а кислотостойкий антофилитовый асбест придает ей химическую стойкость. Для повышения кислотостойкости антофилитовый асбест предварительно промывают соляной кислотой.

В смеситель загружают смолу, подогретую в термостате до 60—70 °С. Во избежание заедания лопастей асбест добавляют частями. Перемешивание продолжается ~1 ч при 60 °С.

Вальцевание фаолитовой массы служит для гомогенизации, уплотнения и частичного удаления летучих. Применяются вальцы с диаметром валков ~500 мм и длиной ~1000 мм, с фрикцией 1:1,5; валки пустотелые, с подводкой обогревающего пара и охлаждающей воды.

Фаолитовая масса лучше прилипает к холодной поверхности, поэтому температура быстрого вала должна быть 20—30, а тихоходного 70—80 °С. Свальцованные листы срезаются с валков и во избежание слипания посыпаются тальком.

Каландрование производится на двухвалковых каландрах. Цель каландрования — получение листов с равномерной толщиной и гладкой поверхностью. Листы пропускаются через необогреваемый каландр. Каландрованные листы обрезают по формату на гильотине и выпускают частично сырыми, а частично подвергают термообработке в камере полимеризации.

Формование фаолитовых труб происходит на шнек-машине, представляющей собой горизонтальный цилиндр, внутри которого вращается стальной червяк. К передней части цилиндра прикрепляется (обычно на резьбе, реже — на фланцах) цилиндрическая головка; внутрь головки ввернут мундштук, оформляющий наружную поверхность трубы. Внутренняя поверхность оформляется сердечником, укрепленным на крестовине. К сердечнику привинчивается дорн — длинный цилиндрический пустотелый стальной стержень, второй конец которого закреплен на стойке. Цилиндр и головка шнек-машины имеют полости, служащие для обогрева паром или охлаждения водой.

Формование труб заключается в том, что куски провальцованного фаолита, подогретого до 50—60 °С. в термостате или на вальцах, загружают в воронку шнек-машины, которая нагрета до 60—

70 °С. Температура головки шнек-машины на 10 °С выше. Фаолитовая масса захватывается червяком и подается к головке шнек-машины. Затем фаолит выходит в виде трубы через кольцевую щель между мундштуком и сердечником. Выходящая труба поступает на дорн, охлаждаемый изнутри водой. Поверхность дорна во избежание прилипания к нему трубы смазана машинным маслом. Когда длина вышедшей трубы достигает 2 м, ее отрезают и вместе с дорном укладывают в стальной лоток — трубу, разрезанную вдоль на две полуцилиндрические створки. Дорн вынимают и снова ввинчивают в сердечник, а лотки с сырыми фаолитовыми трубами загружают в вагонетку и подают в камеру отверждения. Для трубы с наружным диаметром 50 мм при толщине стенки 11 мм расход сырого фаолита 4,35 кг/пог. м.

Перегрев массы при формовании дает брак в виде вздутий или морщин. Повышенное содержание летучих также вызывает образование пузырей. При недогреве же головки шнек-машины или плохой развальцовке массы поверхность трубы получается шероховатой.

Для получения фаолита с необходимыми механическими и антикоррозионными свойствами нужно термообработкой перевести содержащуюся в нем резольную смолу в неплавкую стадию. Отверждение фаолитовых труб, листов и других изделий производится в камере туннельного типа, изготовленной из кирпича или бетона. Внутри камеры расположены ребристые калориферы, обогреваемые паром. На полу установлены рельсы для закатывания вагонеток с изделиями. Камера оборудована вентилятором для циркуляции воздуха при нагреве или охлаждении. Вагонетку с сырыми фаолитовыми изделиями закатывают внутрь камеры и подвергают термообработке по следующему режиму:

Температура, °С	Время, ч
60—70	6
70—80	5
80—90	4
90—100	3
100—110	4
110—120	5
120—130	3
Итого . . . 30	

Более длительная выдержка при 60—70 °С вредна, так как летучие удаляются слишком медленно, а на поверхности изделий образуется плотная корка еще до полного удаления летучих из фаолита.

Существующий режим термообработки недостаточно удовлетворителен ввиду длительности процесса, которая снижает производительность и значительно удорожает продукцию. Возможна ускоренная полимеризация при повышенных температуре и давлении (во избежание образования вздутий), однако при этом усложняется оборудование.

Испытания показали, что при существующем режиме степень отверждения, т. е. количество нерастворимой в ацетоне части, достигает 95%, что вполне достаточно, так как дальнейшее отверждение происходит уже при эксплуатации фаолитовых изделий.

При отверждении удаляются 2—3% летучих от массы фаолита; примерно столько же составляет и усадка. Отвержденные листы фаолита содержат ~1% фенола, следы формальдегида и 0,2—0,3% влаги.

Из-за низких механических свойств фаолита трубы приходится соединять посредством фланцев, уложенных на утолщенные концы труб — бурты.

Готовые трубы покрывают изнутри и снаружи резольным 50%-ным лаком и снова подвергают термообработке по ускоренному режиму:

Температура, °С	Время, ч
60—70	7
70—80	5
80—90	3
90—100	3
100—110	3

Итого . . . 21

Лакировка значительно повышает кислотостойкость фаолитовых труб, снижает коэффициент трения протекающей по трубам жидкости и улучшает их внешний вид.

Изготовление фитингов. Колена, тройники, крестовины и прочие фасонные части к трубам, называемые обычно фитингами, могут изготавливаться из сырых или, чаще, отвержденных фаолитовых труб. Например, кусок сырой трубы, заполненной песком или без него, осторожно изгибается и закладывается в лоток, имеющий форму колена. Лоток с сырым фаолитовым коленом отверждается в камере по обычному режиму. Из отвержденной трубы колено изготавливается посредством склеивания двух кусков труб, срезанных под углом.

Тройники и крестовины также получают склеиванием распиленных кусков отвержденных труб. Для склейки применяется фаолитовая замазка, получаемая смешением 100 вес. ч. резольной смолы и 50 вес. ч. антофилитового асбеста.

Склеенные колена, тройники и прочие фасонные части подвергаются термообработке в туннельной камере для отверждения замазки. Для большей прочности склеиваемые поверхности предварительно лакируют резольным лаком. Краны и вентили изготавливают посредством прессования фаолита. Отпрессованные в отдельности детали затем собирают.

Цилиндрические изделия, например царги и трубы большого диаметра (150 мм и выше), изготавливают ручным формованием в металлических и деревянных формах с последующим отверждением в туннельной камере. Фаолит обладает кислотостойкостью по отношению к соляной кислоте (всех концентраций) при раз-

личных температурах, серной (концентрацией до 50%), фосфорной, уксусной и ряду других кислот; не стоек к воздействию щелочей и сильных окислителей, а также горячего спирта.

Механические его свойства сравнительно невысоки.

Свойства фаолита

Плотность, г/см ³	1,8
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	175—200
при сжатии	400—900
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	2—2,5
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	25—35
Теплостойкость по Мартенсу, °С	100
Теплопроводность, ккал/(м·ч·°С)	1,7—2,2
Водопоглощение за 24 ч, %	0,3—0,5
Усадка, %	до 3%

Фаолит поддается механической обработке на токарном станке, его можно сверлить и пилить. Наличие асбестового наполнителя вызывает усиленный износ резцов, поэтому при обработке фаолита обычно применяют резцы из стали повышенной твердости. Основное применение фаолита — для кислотопроводов, кислотостойкой аппаратуры, кислотостойких футеровок. Из фаолитовых царг, получаемых ручным формованием, собирают насадочные колонны.

Травильные и гальванические фаолитовые ванны изготавливают механической сборкой отвержденных фаолитовых листов на стальном каркасе с промазкой швов фаолитовой замазкой и последующей термообработкой. Кислотостойкое покрытие получается механическим креплением отвержденных листов на внутренних стенках аппарата также с применением фаолитовой замазки.

Футеровка сырыми листами заключается в приклеивании листов к металлической стенке с помощью резольного лака с последующим отверждением. Однако последний способ неудобен из-за усадки фаолитовых листов, которая нередко вызывает растрескивание футеровки при отверждении.

Из заграничных материалов, аналогичных фаолиту, наиболее распространен хаверг, свойства которого близки к свойствам фаолита.

Схема получения фаолита и изделий из него приведена на рис. 60.

Текстофаолит представляет собой комбинацию фаолита и ткани, хлопчатобумажной или стеклянной. Он применяется при изготовлении царг и труб диаметром более 1 м. При изготовлении царг вначале обкладывают сырым фаолитом деревянные формы. На фаолит наматывают ленты из бязи или стеклоткани, на которые наносят резольный лак 20—30%-ной концентрации. После испарения растворителя накладывают второй слой фаолита, на который также наматывают ленту наполнителя, и т. д. Наматывание производится по спирали с оставлением непокрытых полос между витками, чтобы обеспечить склеивание различных слоев

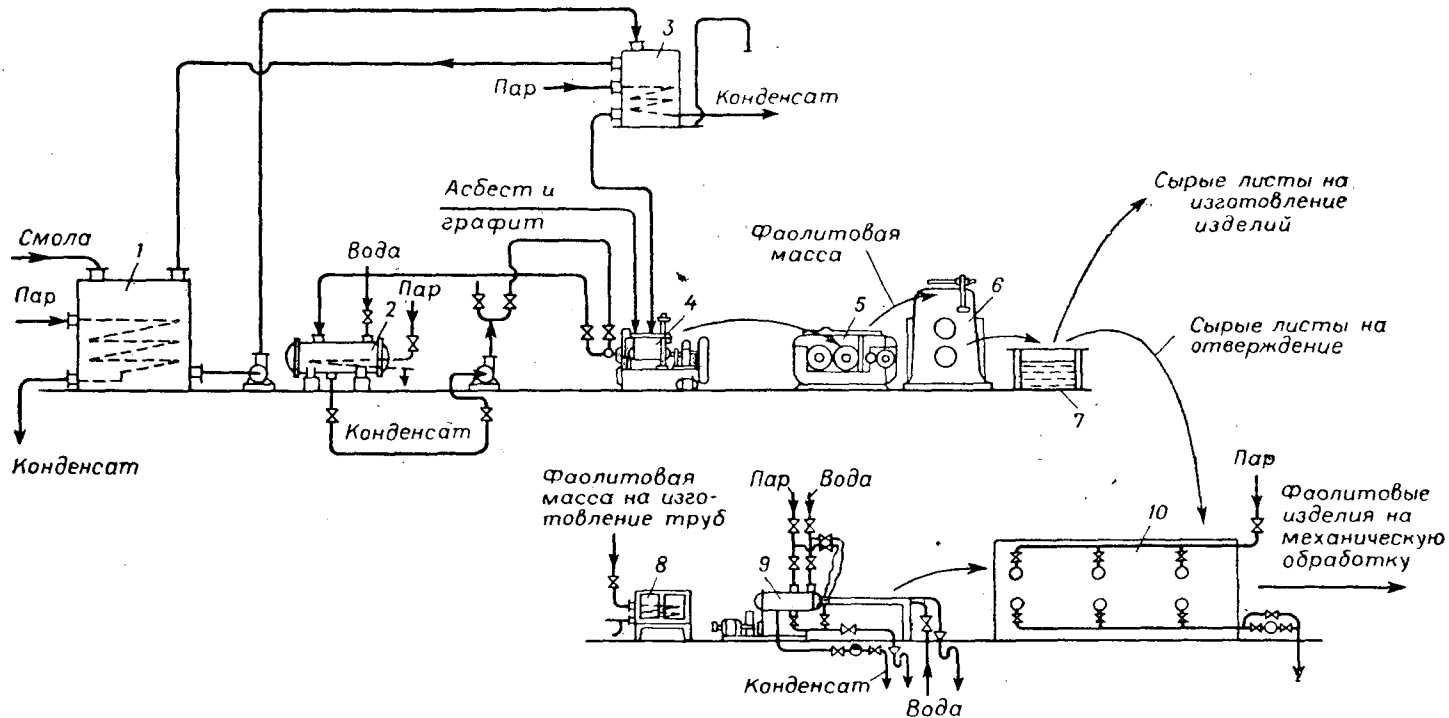


Рис. 60. Схема получения фаолита и изделий из него:

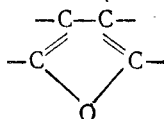
1—хранилище смолы; 2—бойлер; 3—весовой мерник; 4—смеситель; 5—валцы; 6—каландр; 7—столы; 8—термостат; 9—червячный пресс; 10—камера отверждения.

фаолита. Полученная сырая царга подвергается воздушной сушке и термообработке по обычному режиму для фаолита. Текстофаолит отличается большей прочностью к ударным нагрузкам, чем обычный фаолит.

Глава X

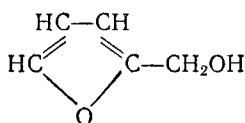
ФУРАНОВЫЕ СМОЛЫ И ПЛАСТМАССЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Фурановые смолы получают на основе соединений, содержащих фурановое кольцо

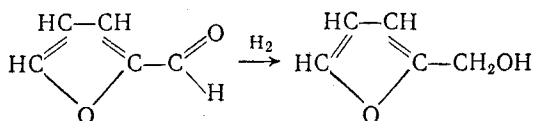


Промышленное применение нашли фурановые полимеры на основе: а) фурфурилового спирта, б) фурфурола, в) фурфурилового спирта и фурфурола, а также г) фурфурола и ацетона.

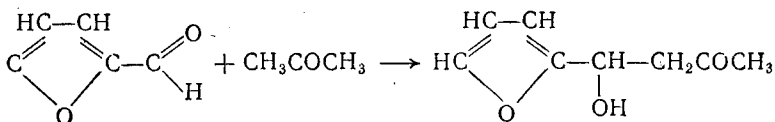
Фурфуриловый спирт



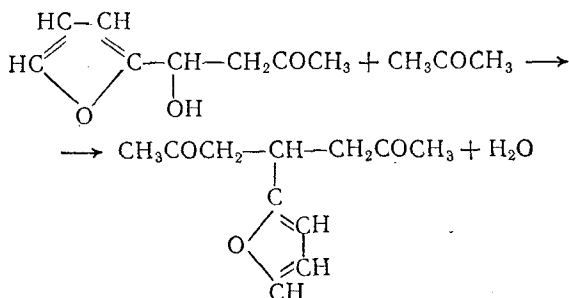
бесцветная жидкость со слабым специфическим запахом. Кипит при 171, замерзает при $-14,6^\circ\text{C}$, плотность $1,12 \text{ г/см}^3$. Смешивается с водой во всех отношениях. Получается гидрированием фурфурола при 178°C под давлением водорода $70\text{--}100 \text{ кгс/см}^2$ в присутствии медно-хромового катализатора:



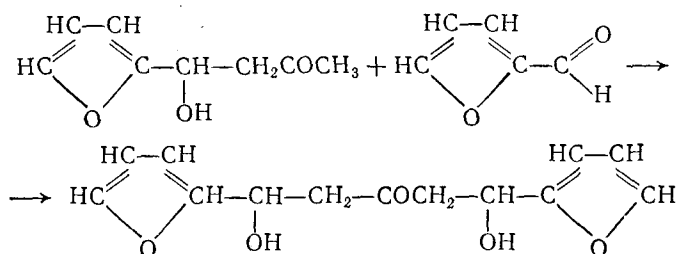
Часто проводят совместную конденсацию фурфурола с ацетоном в присутствии кислого катализатора. Вначале процесс идет по схеме:



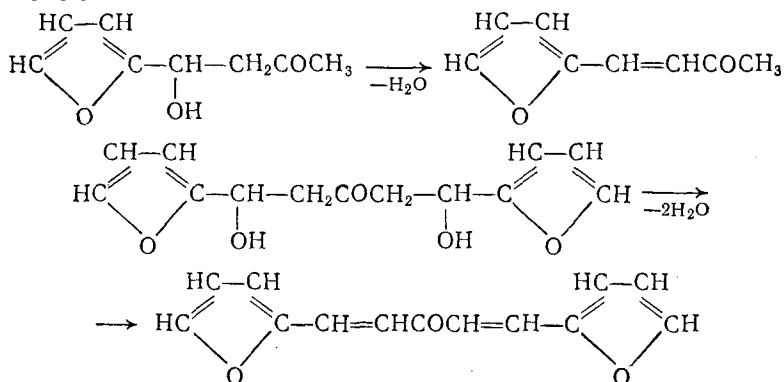
Следующие стадии протекают различно в зависимости от соотношения фурфурола к ацетону. При избытке ацетона он присоединяется по группе $-\text{CH}-$



Если избыточен фурфурол, то он присоединяется по группе CH_3 :



При нагревании в щелочной среде начальные продукты образуют фурфурилиденацетон и дифурфурилиденацетон:



Эти полупродукты в сильноокислой среде образуют вначале растворимую смолу, которая затем переходит в нерастворимую форму — полимер пространственного строения.

Наибольшее применение нашел фурфуролацетоновый мономер (мономер ФА), получаемый по следующей схеме.

В стальной реактор, снабженный мешалкой, рубашкой и холодильником, загружают свежеперегранный фурфурол, ацетон,

воду и этанол. После кратковременного перемешивания постепенно приливают катализатор — 20%-ный раствор едкого натра. Температуру процесса поддерживают в пределах 30—35 °С. Когда температура смеси опустится ниже 30 °С, смесь снова подогревают до 86—95 °С и выдерживают при этой температуре 6 ч. Затем охлаждают продукт конденсации до 20—25 °С и нейтрализуют серной кислотой до pH 2—3. Воду отделяют вначале отстаиванием в течение 1—3 ч, а затем отгонкой. Обезвоженный мономер охлаждают и сливают в цистерны.

Мономер ФА — жидкость желтовато-коричневого цвета, т. кип. 160—240 °С, плотность 1,08—1,12 г/см³, нерастворимая в воде, но растворяющаяся в кетонах и сложных эфирах. Отверждается при нагревании или без него. Например, при добавке 3% бензолсульфокислоты мономер отверждается 30—110 с при 170—180 °С.

Основное применение мономера ФА — водо- и химически стойкий пластобетон и замазки.

Глава XI

АМИНОПЛАСТЫ.

АНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

СЫРЬЕ ДЛЯ АМИНОПЛАСТОВ

К аминопластам относятся материалы на основе смол, полученных конденсацией мочевины и меламина с формальдегидом.

Производство аминопластов начало развиваться в двадцатых годах текущего столетия в связи с разработкой промышленного метода синтеза мочевины из аммиака и двуокиси углерода, который значительно расширил сырьевые источники для мочевины и удешевил ее производство. Снизилась также стоимость формалина вследствие освоения синтеза метанола из окиси углерода и водорода. Поэтому источники сырья для аминопластов значительно шире, чем для фенолоальдегидных смол.

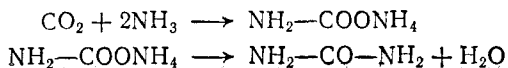
Вместо мочевины или наряду с ней для получения аминопластов применяют тиомочевину, дициандиамид и меламина.

Мочевина (карбамид) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ представляет собой бесцветные, лишенные запаха длинные призматические кристаллы, т. пл. 132—135 °С, плотность 1,335 г/см³.

Мочевина хорошо растворима в воде, метиловом и этиловом спирте, жидком аммиаке, жидком сернистом ангидриде; мало растворима в эфире и бензоле. Водные растворы мочевины нейтральны на лакмус, но с кислотами мочевина дает нестойкие солеобразные соединения.

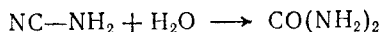
Основным промышленным способом получения мочевины является синтез из аммиака и двуокиси углерода. Основы этого синтеза были впервые разработаны Базаровым в 60-х годах XIX в.

Процесс протекает в две стадии:



Вначале смесь газообразного аммиака и двуокиси углерода превращают под давлением в присутствии воды в карбамат $\text{NH}_2\text{—COO—NH}_4$. Последний дегидратируется в мочевины при нагревании в автоклаве.

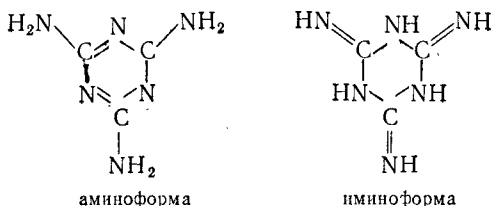
Менее распространен способ получения мочевины гидратацией цианамиды:



Техническая мочевины содержит $\sim 20\%$ примесей; для очистки ее перекристаллизовывают из спиртового раствора.

Меламин $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ представляет собой бесцветные кристаллы, плотность $1,573 \text{ г/см}^3$, т. пл. $< 250^\circ\text{C}$.

Структура меламина может быть представлена в виде двух таутомерных форм, причем основной является аминокформа:



Растворимость меламина в воде $\sim 3 \text{ г/л}$ при 20°C ; при подкислении она увеличивается, а при подщелачивании уменьшается. В спирте, гликоле, глицерине и пиридине меламин растворяется с трудом. Лучшими растворителями для него являются этаноламины и эфиры этиленгликоля. Меламин обладает основными свойствами и образует с кислотами труднорастворимые соли. Обладая тремя активными аминогруппами, меламин легко конденсируется с формальдегидом, фурфуролом, некоторыми спиртами и углеводами.

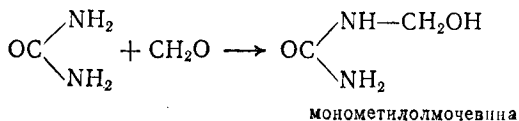
В настоящее время меламин получается из мочевины и дициандиамида. Синтез меламина из дициандиамида проводится в автоклаве в среде газообразного или жидкого аммиака.

МЕХАНИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СВОЙСТВА МОЧЕВИНО- И МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

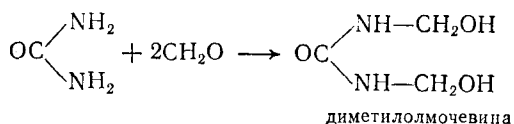
Механизм образования мочевиноформальдегидных смол весьма сложен и не выяснен полностью, хотя предложено немало теорий.

Установлено, что при конденсации мочевины с формальдегидом в нейтральной или слабощелочной среде вначале образуются монометилломочевина и диметилломочевина — кристаллические водорастворимые соединения:

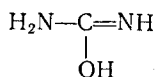
1) при соотношении формальдегида к мочевины $1:1$



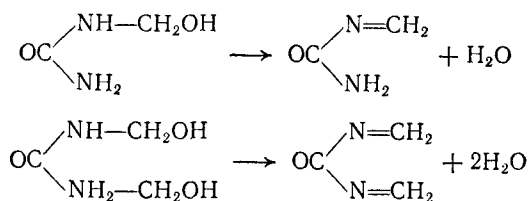
2) при соотношении формальдегида к мочеvine 2:1



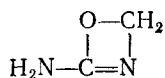
Возможно также образование триметиллолмочеvины. Получение тетраметилмочеvины маловероятно, так как имеются указания, что мочеvина трифункциональна в реакциях с формальдегидом. Возможна ее изомеризация с образованием соединения



В кислой среде и при нагревании образуются метиленмочеvины:



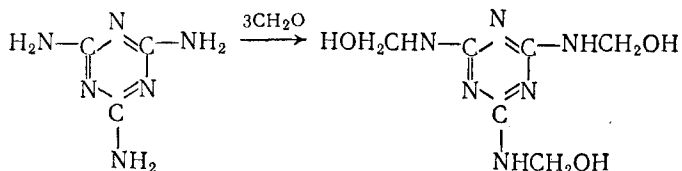
Метиленмочеvина известна в водорастворимой и водонерастворимой формах. Сильнокислая среда конденсации мочеvины и формальдегида приводит к образованию водонерастворимой формы, выпадающей из раствора в виде аморфного порошка. Водонерастворимой является, например, кольчатая форма простейшей метиленмочеvины:



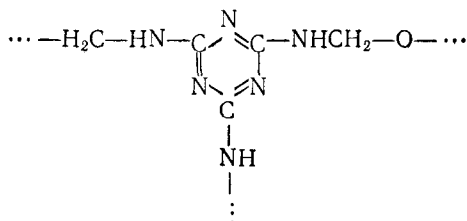
Следует отметить, что рН мочеvиноформальдегидной смеси при конденсации самопроизвольно изменяется вследствие а) связывания мочеvины и б) повышения содержания муравьиной кислоты из-за окисления формальдегида кислородом воздуха. При этом происходит уменьшение рН (увеличение кислотности), что, в свою очередь, в результате отщепления молекул воды от метилольных групп CH_2OH может вызвать образование водонерастворимых мочеvин.

Для регулирования рН в конденсационную смесь добавляют вещества, образующие так называемые буферные растворы, т. е. растворы, в которых рН автоматически поддерживается в требуемых пределах. В качестве буферных добавок обычно применяют щавелевую, лимонную, уксусную и фосфорную кислоты, соли которых дают буферные растворы.

нено — оно наблюдается при значительном избытке формальдегида и повышенной температуре



Далее происходит взаимодействие метилольных групп одних колец с водородом при азоте с метилольными группами других колец с образованием метиленовых (преимущественно) и метиленэфирных связей, что приводит к получению сшитых полимеров:



Количество метиленэфирных связей максимально повышается в интервале 130—150 °С, а при более высокой температуре диметиленэфирные группы выделяют формальдегид и превращаются в метиленовые.

Сшивки в меламинах смоллах расположены чаще, чем в мочевиновых; поэтому меламинах смоллах отличаются большими водостойкостью, теплостойкостью и механической прочностью. Из меламинах пресс-материалов изготавливают изделия повышенного качества: посуду, пригодную для горячей воды, электродетали с высокой дугостойкостью, декоративные слоистые пластики и др.

ПРОИЗВОДСТВО МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПРЕСС-ПОРОШКОВ ПЕРИОДИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Прессовочные порошки производят холодным и горячим (при кипении) способами.

Наиболее распространен в нашей промышленности холодный способ, разработанный А. А. Ваншейдтом и З. Н. Наумовой. Сырьем обычно служат мочевина (техническая), формалин (37%-ный или менее концентрированный), уротропин, стеарат цинка и красители. В зависимости от назначения применяют различные рецептуры, например следующую (вес. ч.):

Мочевина	100
Формальдегид	75
Уротропин	5—7
Щавелевая кислота	0,5
Целлюлоза	80
Стеарат цинка	0,87

Красители добавляют в количестве $\sim 0,5$ — 1% от общей массы. Помимо анилинового красителя, дающего основной цвет, для смягчения тона часто применяют литопон.

Технологический процесс можно разделить на следующие операции: 1) приготовление конденсационного раствора, 2) смешение, 3) сушка, 4) измельчение, просеивание и стандартизация.

1. Формалин загружают в реактор, подогревают до 30 — 35°C и приливают постепенно при перемешивании 20 — 30% водный раствор уротропина. После этого добавляют постепенно мочевины. При растворении мочевины температура в реакторе начинает снижаться; для поддержания ее в пределах 30 — 35°C реакционную массу подогревают горячей водой, подаваемой в рубашку реактора. После растворения мочевины приливают водный раствор щавелевой кислоты и продолжают перемешивание еще 20 — 30 мин при 30 — 35°C . Выше 35°C температуру раствора поднимать не рекомендуется, так как при этом может протекать экзотермическая реакция, приводящая к образованию нерастворимого продукта.

Во время процесса конденсации рН раствора следует контролировать. Необходимо указать, что прибавление уротропина нейтрализует муравьиную кислоту и повышает рН от $2,8$ — $3,5$ до $7,4$ — $8,2$, т. е. практически до нейтральной реакции. Соль уротропина и муравьиной кислоты регулирует кислотность смеси (буферное действие). Она постепенно разлагается при изменении кислотности смеси, и выделяющаяся муравьиная кислота катализирует процесс конденсации метилолмочевин.

После введения щавелевой кислоты рН раствора меняется незначительно. Конденсацию прерывают при содержании в реакционной среде около 10 — 12% свободного формальдегида.

При стоянии раствора при комнатной температуре или дальнейшем нагревании количество свободного формальдегида будет падать и рН постепенно понижаться. При рН = $5,2$ — $5,5$ могут выпадать твердые продукты, которые с трудом переходят в раствор и образования которых необходимо избегать.

Для конденсации используют реактор такой же конструкции, что и для получения фенольных смол, но без обратного холодильника. Часто применяют чугунный эмалированный реактор; в последнем случае следует избегать резкого нагрева или охлаждения эмалированной поверхности, так как при этом эмаль может растрескаться.

Конденсационный раствор перекачивают затем центробежным или шестеренчатым насосом в мерник. Между котлом и насосом на соединительном трубопроводе установлен нутч-фильтр, отделяющий от раствора механические примеси, в том числе частично образовавшуюся метиленмочевину.

2. Дальнейший процесс получения мочевиновых пресс-порошков сходен с эмульсионным способом получения фенольных пресс-порошков. Конденсационный раствор из мерника подают в лопастной смеситель, где смешивают при 50 — 60°C с измельченной цел-

люлозой, красителем и смазкой. Перемешанный порошок, содержащий до 50% воды, поступает на сушку.

На некоторых заводах порошок после смешения подвергают «созреванию», т. е. выдерживают несколько часов при комнатной температуре для того, чтобы снизить количество свободного формальдегида за счет его связывания и улетучивания.

3. Сушку мочевиновых пресс-порошков проводят обычно в вакуум-гребковых и турбинных сушилках при $\sim 80^{\circ}\text{C}$ и контролируют по текучести, которая у высушенного порошка должна быть 100—120 мм (по Рашигу). Влажность ниже 2—4% указывает на недостаточную текучесть, а выше 4% осложняет процесс прессования. Удельный объем $\sim 2,5 \text{ см}^3/\text{г}$.

4. Высушенный порошок измельчают, стандартизуют и просеивают. Для измельчения часто применяется стальная шаровая мельница с фарфоровой или диабазовой футеровкой и шарами из тех же материалов. Однако работа шаровой мельницы сопровождается большим шумом и по сравнению с другими дробилками отличается минимальным к. п. д. Поэтому лучше применять ударно-дисковые мельницы. Контроль измельчения ведется по ситовому анализу.

Свободный формальдегид способствует порообразованию и растрескиванию аминопластов. Целесообразно поэтому связывать формальдегид добавкой мочевины, фенолов или других веществ, реагирующих с ним. В некоторых случаях добавляют ускорители отверждения, например органические кислоты, кислые соли и кислые эфиры.

Горячий способ получения аминопластов заключается в конденсации формалина с мочевиной при 95°C в присутствии уксуснокислого натрия или другого катализатора. Нарастающая кислотность смеси нейтрализуется добавкой соды.

Водный раствор смолы смешивается с целлюлозой, красителем и смазкой в лопастном смесителе. Полученный порошок подвергается затем сушке, измельчению, просеиванию и стандартизации в основном так же, как и при холодном способе.

В теплом помещении текучесть аминопластов значительно снижается, поэтому не рекомендуется хранить их длительное время без охлаждения. Увлажнением аминопластов водой или 50% водным раствором мочевины можно восстановить необходимую текучесть, однако повышенная влажность может вызвать коробление и другие виды брака и снижение качества изделий.

Аминопласты прессуют при температуре $\sim 170^{\circ}\text{C}$ и давлении 250—300 кгс/см². Скорость прессования ~ 1 мин на 1 мм толщины изделия. При повышении давления улучшаются внешний вид и механические свойства.

Снижение температуры прессования аминопластов замедляет отверждение, а повышение приводит к пригоранию, изменению окраски, образованию трещин и вздутий.

Декоративные свойства изделий из аминопластов и способность окрашиваться во всевозможные цвета определили широкое

применение их для изделий бытового назначения: посуды, мыльниц, парфюмерной тары и галантереи.

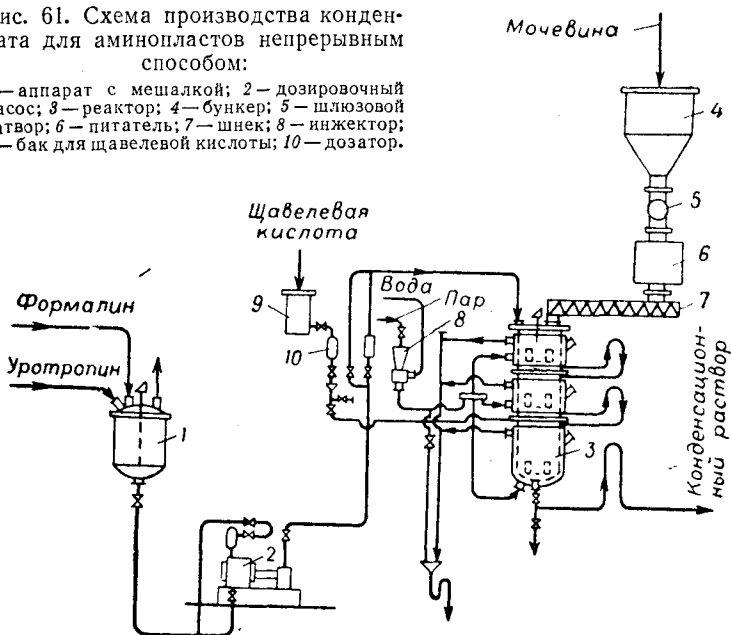
Аминопласты менее водо- и теплостойки, чем фенопласты, и поэтому лишь ограниченно применяются в электротехнике. Они могут длительное время выдерживать температуру до 65 и недолго — до 90 °С. Меламиновые пресс-порошки обладают дугостойкостью к разрядам. При воздействии электрической дуги они выделяют газы (главным образом, азот и его производные), гасящие дугу, и поэтому применяются для изготовления сухих выключателей высокого напряжения. Кроме того, из аминопластов пресуют телефонные и радиодетали, автомобильную арматуру и т. д.

ПРОИЗВОДСТВО МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПРЕСС-ПОРОШКОВ НЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ

Были предложены различные методы производства аминопластов непрерывным способом, которые в основном сводятся к следующему.

Рис. 61. Схема производства конденсата для аминопластов непрерывным способом:

1 — аппарат с мешалкой; 2 — дозировочный насос; 3 — реактор; 4 — бункер; 5 — шлюзовой затвор; 6 — питатель; 7 — шнек; 8 — инжектор; 9 — бак для щавелевой кислоты; 10 — дозатор.



Формалин нейтрализуют уротропином, затем полученный раствор до поступления в реактор или непосредственно в нем смешивают с мочевиной. В качестве реактора может применяться как аппарат с мешалкой, так и змеевик или аппараты другой конструкции. Конденсацию ведут при 30—40 °С. Полученный конденсационный раствор смешивают с наполнителем и другими ком-

понентами в шнековом смесителе. Влажный порошок подают в сушилку непрерывного действия, например ленточную, турбинную или сушилку системы Воронцова.

Высушенный порошок передают охлаждаемым шнеком на дробилку ударного действия — дезинтегратор или дисмембратор, после чего отдельные партии пресс-порошка просеивают и укрупняют в смесителе.

На рис. 61 приведена схема непрерывного процесса получения мочевиноформальдегидного конденсата. В аппарате с мешалкой 1 происходит растворение уротропина в формалине. Полученный раствор перекачивают дозировочным насосом 2 в реактор непрерывного действия 3. В этот же реактор подают мочевины из бункера 4 через шлюзовый затвор 5, питатель 6 и шнек 7. Раствор щавелевой кислоты подают в нижнюю царгу реактора из бака 9 через дозатор 10. Вытекающий из нижней царги конденсат смешивают с наполнителем и смазкой. Влажный порошок сушат, измельчают и стандартизируют.

Основные свойства изделий из мочевино-(I), меламино-(II) и мочевино-меламиноформальдегидных (III) пресс-порошков

	I	II	III
Плотность, г/см ³	1,4—1,5	1,5—1,8	1,4—1,5
Прочность, кгс/см ²			
при растяжении	350—500	500	370—500
при изгибе	500—900	500	700
при сжатии	1700—2000	2100—2200	1000—3000
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	5—8	6	6
Твердость по Бринеллю, кгс/см ²	34—47	—	35—55
Теплостойкость по Мартенсу, °С	90—113	120—135	120
Удельная теплоемкость, кал/(г·°С)	0,3	—	0,3—0,4
Теплопроводность, ккал/(с·см·°С)	$7,1 \cdot 10^{-4}$	—	$3-7,5 \cdot 10^{-4}$
Водопоглощение за 24 ч, %	1	0,1	0,5—0,7
Электрическая прочность, кВ/мм	10—18	14	—
Усадка, %	0,6—1,0	0,8—1,0	—
Удельный объем пресс-порошка, см ³ /г	2,5—3,5	—	3,5

АМИНОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА

Наиболее высококачественными из аминопластов являются смолы на основе меламина и меламино-мочевинной смеси. Эти смолы и пресс-изделия на их основе отличаются повышенной водо- и теплостойкостью и красивым внешним видом.

Производство меламиноформальдегидных пресс-порошков в основном аналогично производству мочевиноформальдегидных и состоит из тех же операций: конденсация, смешение, сушка, вальцевание, размол и просеивание,

Мелкоизмельченный меламин конденсируется с 30%-ным формалином при соотношении 1 моль меламина на 3 моль формальдегида. Процесс ведется в нейтральной, слабокислой или слабосредней среде. На первой стадии образуются метилольные производные меламина, которые не осмоляются при температуре до 50°C. При повышении температуры до 80—90°C связывание происходит значительно быстрее, но образуются смолы, которые вначале имеют гидрофильный характер, но по мере углубления поликонденсации становятся гидрофобными и высаждаются из реакционной смеси.

Конденсация при 70—75°C проводится в течение 25—30 мин; при более высокой температуре процесс идет слишком интенсивно и трудно поддается регулированию. Если конденсация доведена до расслоения жидкости, то полученные растворы трудно смешиваются с целлюлозой и дают порошок с низкой текучестью.

Конденсационный раствор в двухлопастном мешателе смешивается с сульфитной целлюлозой (60—80% от массы меламина), стеаратом цинка и красителем. Полученный влажный порошок в течение 3—5 ч сушится при 70—80°C до остаточной влажности 6—7%, а затем подвергается вальцеванию, при котором происходит досушивание материала, дополнительная гомогенизация и уплотнение. Вальцованный материал измельчается и просеивается.

В качестве наполнителя можно применять также древесную муку, но физико-механические свойства продукта при этом ухудшаются.

Вследствие сравнительной дороговизны меламина чаще изготовляют порошок с частичной заменой меламина мочевиной, например по следующей рецептуре (вес. ч.):

Меламин	126
Мочевина	60
Формалин (30%-ный)	350

Технологический процесс такой же, как и для меламинформальдегидных пресс-порошков.

СЛОИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМИНОПЛАСТОВ

Слоистые аминопласты изготовляют пропиткой бумаги или древесного шпона водным конденсатом мочевиноформальдегидных или меламино-мочевиноформальдегидных смол. Пропиточный конденсат в основном готовится так же, как для мочевиновых пресс-порошков. Операция пропитки производится на горизонтальных пропиточно-сушильных машинах, как и при производстве гетинакса. Можно также производить пропитку распылением водных растворов смол на наполнитель с последующей сушкой в сушильной горизонтальной камере.

Пропитанную бумагу или шпон собирают в пакеты и прессуют. Для получения декоративных пластмасс сверху располагают декоративный лист. Для срединных слоев часто применяют крафт-бу-

магу, а для лицевых — сульфитную бумагу, наполненную двуокисью титана или литопоном. В качестве связующего для срединных слоев используют фенолоформальдегидные смолы, а для наружного — меламиноформальдегидный или меламино-мочевинно-формальдегидный конденсат.

Прессование проводят на этажном прессе между прокладочными стальными листами под давлением ~ 100 кгс/см² при 130—140 °С. Готовый декоративный пластик выпускается в виде листов толщиной 0,8—3 мм, размером до 1,2—3,6 м. Механизированная загрузка и разгрузка прессов осуществляется с помощью подъемных столов с гидравлической или электрической подачей. Приготовленный для прессования пакет помещают на подъемный стол и затем поднимают до того этажа пресса, на котором производится загрузка пакета. Аналогично происходит и выгрузка отпрессованных плит. Недостатком этого метода является простой пресса из-за разборки отпрессованного пакета на прокладочные листы и пластмассовые плиты. Более производителен метод одновременной загрузки и выгрузки всех пакетов с помощью специальных вагонеток, у которых число полок равно числу этажей пресса. Каждая полка вагонетки состоит из двух равных частей, между которыми проходит вертикальный толкатель с крючками, производящими загрузку и выгрузку пакетов. Отпрессованные пакеты сталкивают с пресса на вагонетку, подающую их к винтовому подъемнику — этажерке, откуда их перегружают на рольганг, на котором производится разборка пакетов. Пресс, таким образом, не простаивает, так как немедленно после сталкивания отпрессованных плит на одну вагонетку на пресс подают с другой вагонетки собранные пакеты.

МИПОРА

На основе мочевиной смолы производится пенопласт мипора, применяемый в качестве тепло- и звукоизоляции.

Мипора обладает очень низкой объемной плотностью, равной 10—20 кг/м³, и теплопроводностью 0,026 ккал/(м·ч·°С). Мипора трудновоспламеняема, обугливается при 500 °С, гигроскопична.

Технологический процесс производства мипоры состоит из стадий: 1) подготовки сырья, 2) приготовления конденсационного раствора, 3) приготовления водного раствора пенообразователя, 4) получения мипоры в виде блоков и их отверждения и 5) сушки блоков (рис. 62).

1. Подготовка сырья заключается в разбавлении формалина водой до 30%-ной концентрации, приготовлении растворов едкого натра и щавелевой кислоты. Расход сырья на 1 т конденсационного раствора примерно следующий (в т):

Мочевина	0,232
Формалин (30%-ный)	0,774
Едкий натр	0,0064
Муравьиная кислота (85%-ная)	0,0003
Глицерин	0,045

Муравьиная кислота и едкий натр служат для создания определенных рН, а глицерин является в данном случае пластификатором.

2. Разбавленный формалин загружают в реактор 1, затем нейтрализуют раствором щелочи до рН = 6,8; по окончании нейтрализации в реактор загружают глицерин и мочевину. Реакционную смесь подогревают до 70—75 °С и прекращают подачу греющего пара. Происходит экзотермическая реакция конденсации, в

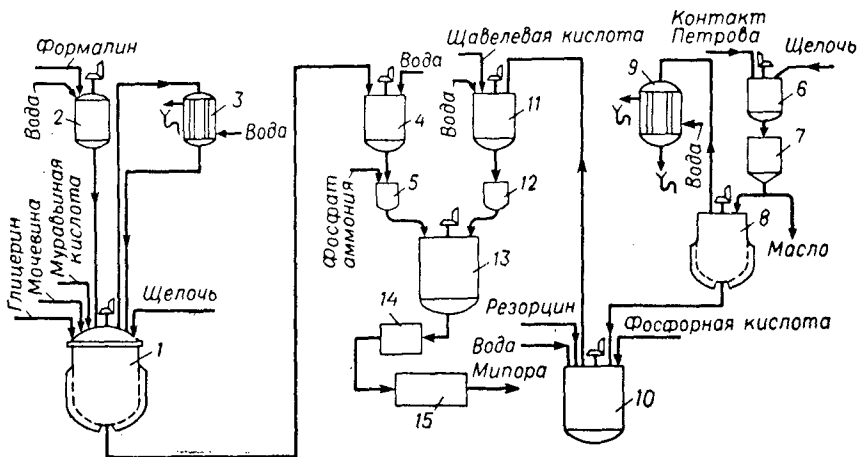


Рис. 62. Схема производства мипоры:

1—реактор; 2—смеситель для разбавления формалина; 3—обратный холодильник; 4—смеситель для разбавления раствора; 5—мерник раствора; 6—нейтрализатор; 7—отстойник; 8—вакуум-выпарной аппарат; 9—прямой холодильник; 10, 11—смеситель; 12—мерник пенообразователя; 13—пенообразователь; 14—камера отверждения; 15—сушилка.

результате которой температура смеси повышается до 85 °С, начинается кипение и происходит дальнейший саморазогрев смеси до 95—100 °С. Через 15 мин кипения добавляют муравьиную кислоту для снижения рН до 4,5—5,5. Затем смесь выдерживают при кипении до требуемой регламентом вязкости (порядка 20—30 сП). Процесс конденсации ведут с обратным холодильником. По достижении заданной вязкости пуск пара в рубашку прекращают, и для нейтрализации добавляют в реактор 10% раствор едкого натра, а затем в рубашку пускают охлаждающую воду. Охлажденный до 25—30 °С конденсационный раствор сливают в смеситель 4 и разбавляют водой. Перед сливом отбирают пробу для определения вязкости, рН и концентрации сухих веществ.

Продолжительность конденсации ~ 4 ч; полученный конденсационный раствор разбавляют до 30%-ной концентрации.

3. Параллельно с конденсационным раствором готовят пенообразователь из контакта Петрова. Контакт — сульфонафтеновые кислоты — заливают в нейтрализатор 6 и нейтрализуют раствором едкого натра до слабокислой реакции. Затем происходит отстаивание, и верхний слой (масло) сливают как отход, а нижний

(контакт) выпускают в вакуум-выпарной аппарат 8. Выпарку производят при вакууме 200 мм рт. ст и температуре 70—80 °С до плотности 1,2 г/см³. Выпаренный контакт охлаждают подачей воды в рубашку и сливают в смеситель 10.

Для приготовления пенообразователя контакт смешивают с резорцином (для ускорения отверждения), ортофосфорной кислотой (способствует пенообразованию и снижает горючесть) и умягченной водой в соотношении (вес. ч.):

Очищенный контакт	34,2
Резорцин	3,0
Умягченная вода	46,3
Фосфорная кислота	16,5

Затем для разбавления пенообразователя добавляют раствор щавелевой кислоты и умягченную воду в следующих количествах (вес. ч.):

Пенообразователь	10
Щавелевая кислота (5%-ная)	33
Вода	125

4. В аппарат с мешалкой (пеновзбиватель) 13 загружают пенообразователь и перемешивают его с конденсационным раствором в соотношении 1 вес. ч. разбавленного пенообразователя на 3 вес. ч. конденсационного раствора. Образовавшуюся пену выливают в формы и отверждают.

5. Полученные блоки мипоры высушивают в течение нескольких суток при постепенном повышении температуры с 30 до 50 °С.

Мипора производится также непрерывным способом, который отличается тем, что полученная при замешивании пена сливается на транспортерную ленту, медленнодвигающуюся через камеры отверждения и сушки.

МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ КЛЕИ, ЛАКИ И ПРОПИТОЧНЫЕ СОСТАВЫ

Карбамидные смолы широко применяются для производства клеев, используемых для изготовления фанеры и склеивания дощатых конструкций.

Весьма распространенной является клеевая смола МФ-17, получаемая конденсацией мочевины с формальдегидом и добавкой, если требуется, пластификатора и наполнителя. Для изготовления ее часто пользуются такой рецептурой (вес. ч.):

Формалин (37%-ный)	270
Мочевина	100
Аммиачная вода (25%-ная)	11,1
Диэтиленгликоль	50
Древесная мука	20

Технологический процесс получения смолы МФ-17 следующий.

Формалин из весового мерника загружают в реактор; добавлением водного раствора едкого натра доводят рН до 4,6—5,2.

Из дозирочного бункера загружают мочевины, и смесь нагревают до кипения. Конденсация продолжается ~1 ч при температуре кипения смеси. Продукт конденсации охлаждают до 25—30°C и прибавляют аммиачную воду до получения рН 7—8, после чего аппарат переключают на сушку, которая проводится при вакууме 600—700 мм рт. ст. и температуре 50—70°C до достижения показателя преломления смолы 1,476—1,515.

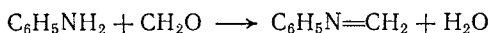
Пластификатор, добавляемый в конце сушки, перемешивают со смолой; по окончании сушки пластифицированную смолу смешивают с наполнителем.

Добавляя к смоле МФ-17 отвердитель, получают клей К-14, который применяют непосредственно после добавки отвердителя.

Лаки и составы, применяемые для пропитки тканей, уменьшения их сминаемости и усадки, готовят обычно на основе меламиноформальдегидных смол.

АНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

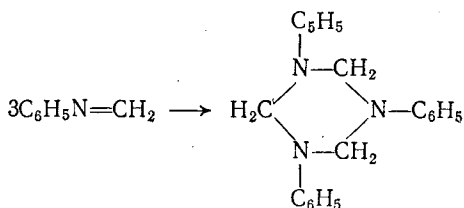
Эти смолы получают конденсацией анилина с формальдегидом в присутствии катализатора — соляной кислоты. Вначале образуется метиленаанилин (в нейтральной и слабокислой среде):



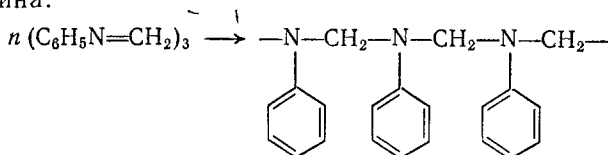
Возможно, что в данном случае промежуточным соединением является метилоланилин, переходящий в метиленаанилин:



Метиленаанилин превращается в тример — ангидроформальдегиданилин:



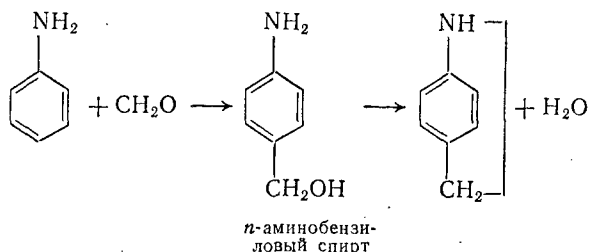
Затем при нагревании в кислой среде ангидроформальдегиданилин образует смолы, являющиеся, вероятно, полимерами метиленаанилина:



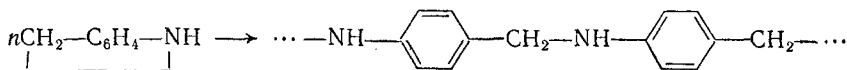
Анилиноформальдегидные смолы — термопластичные материалы от светло-желтого до коричневого цвета.

При конденсации анилина с избытком формальдегида в сильноокислой среде образуются высокоплавкие смолы, занимающие по свойствам промежуточное положение между термопластичными и терморезистивными смолами. Они не плавятся, а только размягчаются при нагревании, напоминая этим резитолы.

Взаимодействие анилина с формальдегидом в сильноокислой среде проходит по схеме:



При нагревании образуется линейный полимер:



При значительном избытке формальдегида (2 моль и более на 1 моль анилина) и в сильноокислой среде анилин дает триметилольные производные, что определяет возможность сшивки молекул.

Анилиноформальдегидные смолы получают в вертикальном цилиндрическом реакторе, снабженном охлаждающей рубашкой и якорной мешалкой и соединенном с обратным холодильником.

Вначале в реактор загружают анилин, затем при перемешивании и охлаждении водой, которая подается в рубашку и внутрь аппарата, приливают соляную кислоту. Смесь снова тщательно перемешивают и медленно добавляют формалин. Температуру смеси в течение ~ 1 ч поддерживают в пределах $30-40^\circ\text{C}$ посредством пуска в рубашку воды. Полученный раствор переводят в смеситель, в который загружают наполнитель (древесную муку). После перемешивания с наполнителем в смеситель добавляют 25%-ный раствор едкого натра для нейтрализации соляной кислоты. При нейтрализации выпадает аморфный порошок, постепенно приобретающий розовую окраску, который отфильтровывают на нутч-филт্রে и промывают водой для удаления хлористого натрия и следов кислоты.

Промытый порошок сушат в вакуум-сушилке при $70-88^\circ\text{C}$ до 4% влажности; затем его измельчают в шаровых мельницах и просеивают.

Анилиновые пресс-порошки применяются для изготовления высокочастотной изоляции в электро- и радиопромышленности. Кроме того, из них изготавливаются щелоче- и водостойкие детали аппаратуры.

ПОЛИЭФИРЫ

МЕХАНИЗМ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРОВ

Полиэфиры получают при взаимодействии многоосновных кислот с многоатомными и ненасыщенными спиртами. Основные закономерности, характерные для процессов этерификации вообще, т. е. их обратимость и сравнительно небольшая константа равновесия, действительны и для процессов получения высокомолекулярных эфиров. Поэтому для получения эфиров с большим молекулярным весом необходимо удалять воду — один из продуктов реакции. Следовательно, скорость и полнота реакции определяются в основном скоростью и полнотой удаления воды. С другой стороны, образование полиэфиров является поликонденсационным процессом, проходит ступенчато и сопровождается разнообразными побочными процессами (деструкция, взаимодействие мономеров с макромолекулами и с продуктами деструкции и т. д.).

Реакция полиэтерификации малоэкзотермична, и для ее ускорения процесс ведут при нагревании.

Скорость реакции по мере протекания процесса постепенно замедляется по ряду причин: с ростом молекулы уменьшается ее подвижность, снижается также общее количество свободных функциональных групп как за счет протекания реакции этерификации, так и вследствие блокирования этих групп, например, продуктами деструкции. Постепенно нарастает вязкость среды за счет роста цепей и их разветвления.

Если реагирующие компоненты бифункциональны, т. е. двухосновные кислоты взаимодействуют с двухатомными спиртами, то получают линейные полимеры термопластичного характера. Если же спирт или кислота обладают функциональностью больше двух, то получают терморезистивные продукты.

Возможно образование циклов, если число атомов в основном звене около шести, а также при деполимеризации полиэфиров вследствие расщепления кислотами (ацидолиза).

Функциональность спиртов и кислот оказывает огромное влияние на свойства продукта и кинетику процесса. Повышенная функциональность может вызвать желатинизацию массы при менее полном прохождении процесса, т. е. при меньшем процентном содержании эфира с неиспользованием значительного количества функциональных групп спирта и кислоты. С другой стороны, высокая функциональность реагирующих веществ позволяет вводить в реакционную среду малоактивные добавки, используемые для пластификации продукта. Поэтому легче, например, модифицировать жирными кислотами смолы, полученные на три- и четырехфункциональных спиртах (глицерине и пентаэритрите), чем на двухатомном этиленгликоле.

Отношение числа функциональных групп к молекулярному весу моноэфира, называемое удельной функциональностью Δ , точ-

нее определяет характер полимера, чем обычная функциональность. Однако реакционная способность различных функциональных групп неодинакова. Например, первичные спиртовые группы более реакционноспособны, чем вторичные, и, кроме того, реакционная способность зависит от условий процесса: так, глицерин при температуре до 120 °С реагирует как бифункциональное соединение, а при более высокой — как трифункциональное.

Если в качестве кислотного компонента применяют ненасыщенные соединения, например малеиновый ангидрид, то наличие двойных связей повышает их функциональность и обуславливает возможность получения неплавких полимеров.

Более высокая функциональность сырья, например малеинового ангидрида и пентаэритрита, определяет и новые закономерности поликонденсации. Во-первых, процесс протекает значительно энергичнее и, во-вторых, введение большого количества монофункциональных групп (например, жирных кислот, масел и канифоли) не мешает получать технически пригодные смолы, так как повышенная функциональность исходных компонентов компенсирует монофункциональность добавленных веществ.

По этим причинам малеиновый ангидрид и пентаэритрит часто применяют для получения модифицированных смол.

Малеиновые смолы, получаемые конденсацией малеинового ангидрида и глицерина, обычно модифицируют добавкой канифоли и жирных масел.

В последние годы расширяется производство полиэфиров на основе линейных двухосновных кислот типа себациновой и адипиновой. С гликолями эти кислоты дают термопластичные, а с глицерином — терморезактивные полимеры.

Полиэфиры на основе линейных двухосновных кислот применяются главным образом в качестве пластификаторов.

Полиэфирные лаковые смолы часто модифицируют высыхающими маслами или их жирными кислотами. В этом случае на свойства смол оказывает большое влияние способность жирных кислот к окислению. Окисление играет важную роль и в образовании смол на основе малеинового ангидрида. Следовательно, кинетика процесса образования полиэфирных смол и характер получаемых полимеров зависят от ряда факторов, из которых основными являются:

- 1) функциональность исходных компонентов, включая наличие групп, способных к полимеризации и окислению;
- 2) величина и структура молекул мономеров;
- 3) условия проведения процесса.

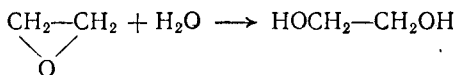
СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Наибольшее применение для производства полиэфирных смол получили спирты: этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, ксилит — и кислоты: фталевая, терефталевая, адипиновая, себациновая, метакриловая и малеиновая.

Вместо некоторых кислот применяются их ангидриды, что значительно уменьшает количество выделяющейся при этерификации воды.

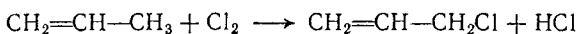
Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — бесцветная, малоподвижная, сладковатая жидкость, кипящая при 197°C и застывающая при $-13,2^\circ\text{C}$, плотность $1,715 \text{ г/см}^3$. Этиленгликоль гигроскопичен и хорошо смешивается с водой и этиловым спиртом. Добавка этиленгликоля к воде значительно снижает температуру ее замерзания, что используется для приготовления так называемых антифризов.

Получают этиленгликоль гидратацией окиси этилена (промышленный способ):

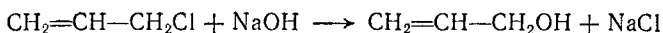


Глицерин $\text{HOCH}_2\text{CHONCH}_2\text{OH}$ — сиропобразная, бесцветная, сладкая на вкус жидкость, кипящая при 290°C (при атмосферном давлении) с частичным разложением, плотность $1,26 \text{ г/см}^3$, т. пл. $17-20^\circ\text{C}$ (для безводного глицерина). Глицерин очень гигроскопичен и смешивается с водой и этиловым спиртом в любых соотношениях.

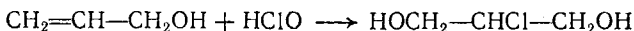
В промышленности глицерин получают расщеплением жиров, а также синтезом из пропилена по схеме:



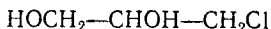
хлористый аллил



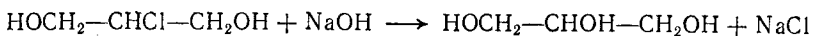
аллиловый спирт



β -моноклоргидрин



α -моноклоргидрин



глицерин

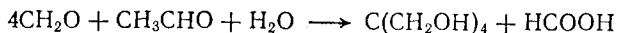
Синтез глицерина на основе пропилена является более перспективным методом, так как не требует расхода пищевого сырья.

Диэтиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и *пропиленгликоль* $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{OH}$ — бесцветные гигроскопические жидкости, смешивающиеся во всех соотношениях с водой и этиловым спиртом. Диэтиленгликоль кипит при $248,5$, а замерзает при -8°C , т. кип. $1,2$ -пропиленгликоля $187,4^\circ\text{C}$.

Диэтиленгликоль получают взаимодействием этиленгликоля и окиси этилена, а пропиленгликоль — из пропилена.

Пентаэритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ представляет собой кристаллы с т. пл. 260°C , растворимые в воде и этиловом спирте. Пентаэриг-

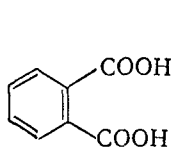
рит получают взаимодействием ацетальдегида с формальдегидом в водном растворе в присутствии щелочи:



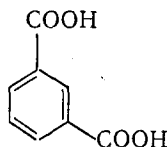
После конденсации раствор фильтруют и выпаривают в вакууме. Кристаллический пентаэритрит выпадает при охлаждении концентрированного раствора. Продукт содержит не менее 92% чистого пентаэритрита. Наличие четырех первичных гидроксиллов придает пентаэритриту весьма высокую активность.

Ксилит $\text{CH}_2\text{OHCHONCHONCHONCH}_2\text{OH}$ представляет собой пятиатомный спирт, получаемый в основном восстановлением ксилитозы — продукта гидролиза пентозансодержащего сырья.

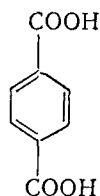
Из трех изомеров фталевой кислоты $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$



фталевая

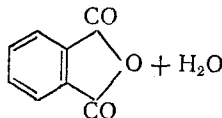
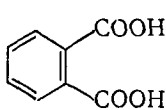
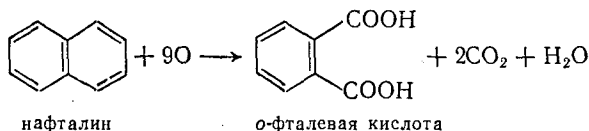


изофталевая



терефталевая

только фталевая кислота может давать ангидрид, что объясняется орто-положением карбоксиллов. В промышленности фталевый ангидрид получают продуванием воздуха через расплавленный нафталин с последующим пропусканием смеси воздуха и паров нафталина над катализатором — пятиокисью ванадия при 500°C :

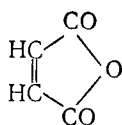


фталевый ангидрид

Другой способ получения фталевого ангидрида — окисление *о*-ксилола.

Фталевый ангидрид представляет собой длинные кристаллические иглы с т. пл. 128°C , растворимые в горячей воде, спирте и некоторых других органических растворителях; отличается большой летучестью.

Терефталевая кислота $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ аморфный неплавкий порошок, возгоняющийся при нагревании выше 300°C ; получается при окислении *п*-ксилола.

Малеиновый ангидрид  имеет вид кристаллических

игл с т. пл. 57—60, т. кип. 202 °С; получается окислением бензола или фурфурола кислородом воздуха в присутствии катализатора.

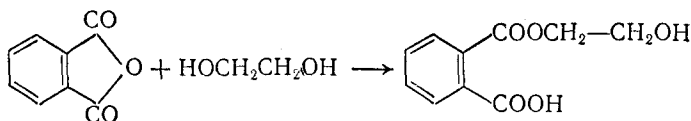
Себациновая кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ — кристаллическое вещество белого или желтоватого цвета, получается щелочной деструкцией касторового масла при температуре ~ 280 °С. При этом образуются натриевые соли себациновой кислоты и высших жирных кислот, а также вторичный октиловый спирт. При действии серной кислотой происходит расщепление этих солей и выделение свободной себациновой кислоты, которая затем на нутч-филт্রে отжимается от раствора, промывается и сушится в вакуум-сушилках.

НАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

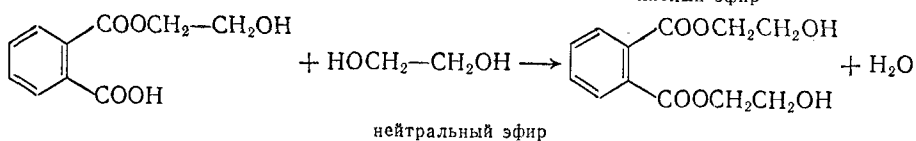
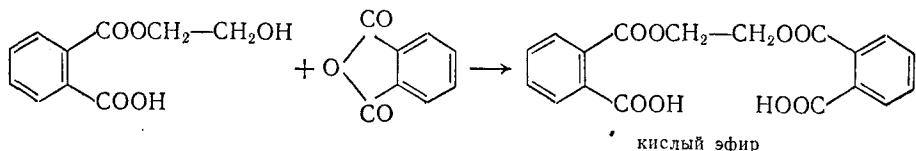
Глифталевые смолы

Наиболее распространенными насыщенными полиэфирными смолами являются глифталевые и полиэтиленфталат, называемые иногда алкидными смолами. Они получаютс кондeнсацией этиленгликоля и глицерина с фталевым ангидридом.

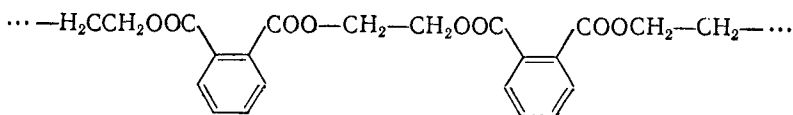
При конденсации этиленгликоля с фталевым ангидридом вначале образуются кислые эфиры:



Затем происходит взаимодействие кислых эфиров между собой, а также с исходной кислотой и гликолем с образованием кислых и нейтральных эфиров, например:



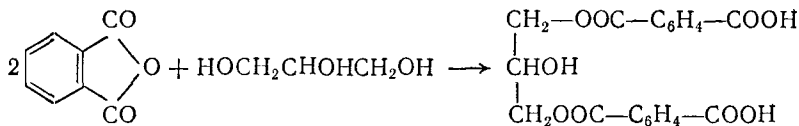
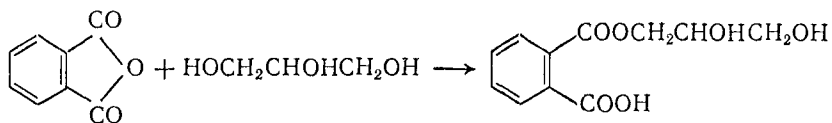
Свободные карбоксильные группы могут взаимодействовать с гидроксилами спирта с образованием высокомолекулярных соединений типа



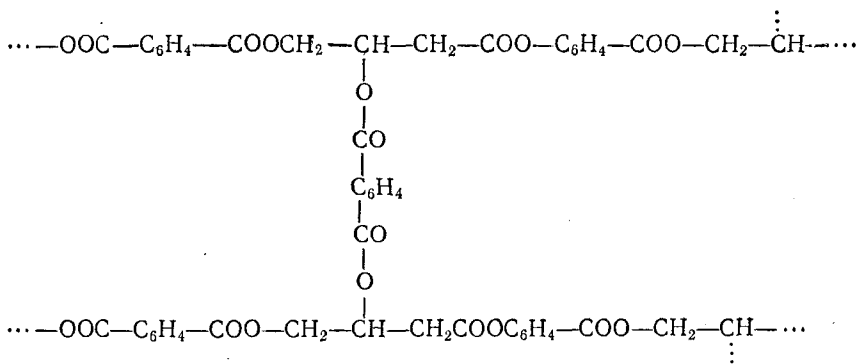
которые являются конечными продуктами конденсации эфиров. Продукты конденсации вследствие бифункциональности спирта и кислоты имеют линейное строение и представляют собой смесь полимергомологов со средним числом атомов в главной цепи ~ 200 .

Смолы на основе глицерина и фталевого ангидрида, называемые глифталевыми, терморезистивны, так как суммарная функциональность кислоты и спирта равна 5, что соответствует средней функциональности 2,5.

Конденсация фталевого ангидрида с глицерином вначале приводит к образованию кислых моно- и диэфиров, причем в реакции участвуют при начальной пониженной температуре лишь первичные гидроксилы глицерина:



При температуре выше 180°C активным становится вторичный гидроксил и могут получаться неплавкие пространственные полимеры:



Однако переход в неплавкое состояние осуществляется очень медленно. Поэтому пресс-порошки на основе глифталевых смол прессуются медленнее, чем фенольные.

Глифталевые смолы применяются для изготовления автомобильных лаков, а благодаря высокой адгезии — для приготовления электроизоляции (микафолий) посредством склеивания пластинок слюды.

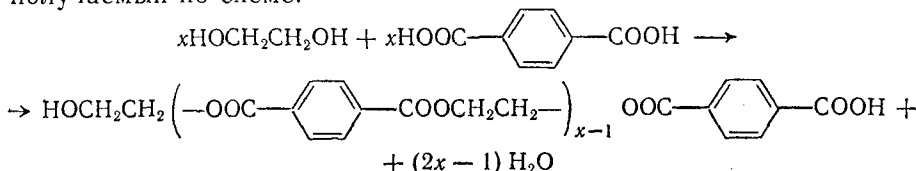
Физиологическая безвредность глифталей позволяет применять их в пищевой промышленности, например при лакировке консервных банок и другой пищевой тары.

Отвержденные глифталы обладают хорошей водостойкостью, но омыляются при действии щелочей.

Для расширения ассортимента растворителей и повышения механических свойств лаковой пленки и ее атмосферостойкости глифталевые смолы модифицируют жирными и смоляными кислотами, а также маслами.

Полиэтилентерефталат

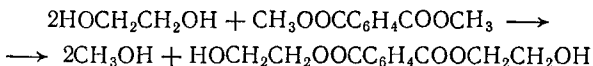
Большое промышленное значение получил насыщенный эфир этиленгликоля и терефталевой кислоты — полиэтилентерефталат, получаемый по схеме:



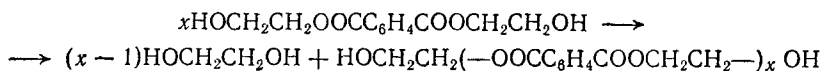
Обладая строго линейной структурой с высокой степенью кристалличности, полиэтилентерефталат отличается высокой температурой плавления и большой вязкостью расплава, что позволяет получать из него волокна и пленки прочные как в сухом, так и в мокром состоянии. Полиэтилентерефталат характеризуется также высокими электроизоляционными свойствами, значительной прочностью на истирание, эластичностью и способностью к сохранению формы в сухом и мокром виде. Волокно на основе полиэтилентерефталата выпускается с 1947—1948 гг. в Англии под названием терилен, а в США — дакрон. В СССР аналогичную смолу под названием лавсан применяют для изготовления волокон и электроизоляционных пленок для конденсаторов, электрических машин и аппаратов.

Кроме синтетического волокна из полиэтилентерефталата изготавливают пленки, пластины, трубки и другие изделия, преимущественно методом экструзии.

Обычным сырьем для полиэтилентерефталата являются этиленгликоль и диметиловый эфир терефталевой кислоты. Процесс получения полиэфира протекает в две стадии. Вначале при нагревании в присутствии катализатора происходит переэтерификация по схеме:



В качестве катализаторов могут применяться метилат натрия, окись лития и некоторые другие соединения. Образовавшийся диэтилолтерефталат при нагревании в вакууме подвергается поликонденсации с выделением этиленгликоля:



Для синтеза используется реактор, аналогичный реактору для получения глифталевых смол. Технологический процесс производ-

ства полиэтилентерефталата заключается в том, что в реактор загружают этиленгликоль и диметилтерефталат, причем на 1 моль фталата вводят более 2 моль гликоля. Прибавляют катализатор, например метилат натрия, и нагревают реакционную массу до 195 °С. Нагревание происходит до полной переэтерификации, т. е. до выделения всего метилового спирта. Полученный сироп фильтруют под давлением во второй аппарат, также снабженный мешалкой и обогревом. Реакцию затем продолжают при нагревании до 280 °С, снижая давление до 1 мм рт. ст., причем выделяющийся из эфира этиленгликоль отгоняется. Процесс ведут в течение нескольких часов до получения требуемого молекулярного веса полиэфира. Расплавленный полимер слабо-желтого цвета выдавливается азотом через нижний штуцер в виде ленты, затвердевающей по выходе из аппарата.

Полиэтилентерефталат можно получать и без катализаторов по следующему способу. В автоклав загружают эквимолекулярные количества этиленгликоля и терефталевой кислоты. Первую стадию процесса проводят при 180—200 °С под давлением. Затем поднимают температуру до 280—300 °С, включают глубокий вакуум и продолжают нагревать массу при перемешивании 4—6 ч до получения смолы с кислотным числом 10—15. Процесс ведут в токе инертного газа.

Преимущественное применение диметилового эфира вместо терефталевой кислоты объясняется тем, что эфир значительно легче очищается от примесей, а выделяющийся при переэтерификации метиловый спирт легче отгоняется, чем вода, образующаяся при использовании терефталевой кислоты.

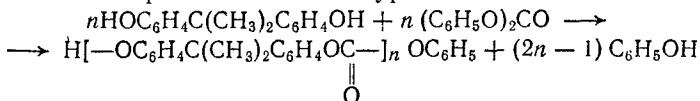
Основные свойства лавсановой пленки

Прочность при растяжении, кгс/см ²	1200—2000
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	10 ¹⁵ —10 ¹⁹
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	3,0—3,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,002—0,006
Электрическая прочность, кВ/мм	80—120

Поликарбонаты

Поликарбонатами называют полиэфиры угольной кислоты, характеризующиеся карбонатной связью в цепи полимера. Их получают 1) переэтерификацией и 2) фосгенированием.

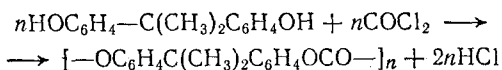
Основным сырьем при первом методе являются дизфиругольные кислоты и диоксиароматические соединения, например дифенилолпропан. Основная реакция идет по уравнению:



Процесс поликонденсации проводят при 200—230 °С и остаточном давлении 20—30 мм рт. ст. до удаления 80—90% образовавшегося фенола. Затем температуру поднимают до 290—300 °С, а давление снижают до 1 мм рт. ст. Полимер выдавливают из реактора инертным газом.

Реактором для получения продуктов с небольшим молекулярным весом служит аппарат с мешалкой, а для высокомолекулярных продуктов, обладающих весьма высокой вязкостью, — валковые смесители.

Основной промышленный способ получения поликарбоната — фосгенирование:



Концевыми атомами молекулы являются Н или Cl, в зависимости от соотношения компонентов.

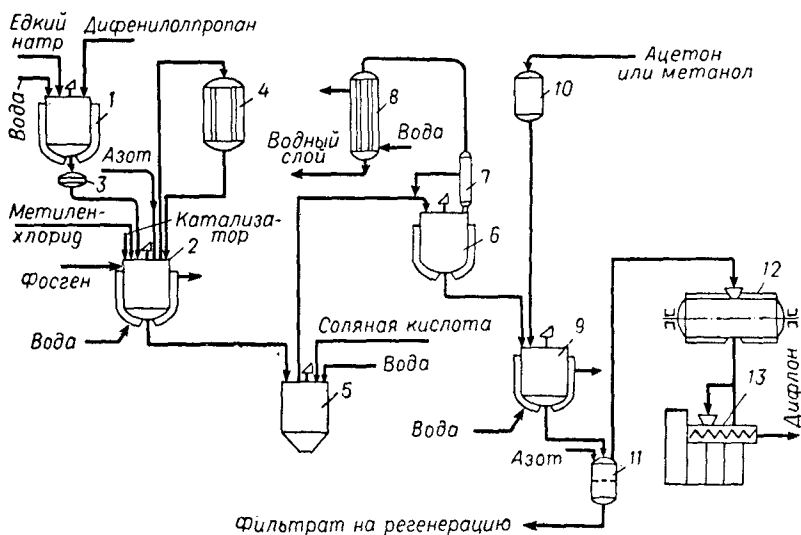


Рис. 63. Схема производства поликарбоната (дифлона):

1—аппарат для растворения дифенилолпропана; 2—реактор; 3—сетчатый фильтр; 4—обратный холодильник; 5—промыватель; 6—аппарат для обезвоживания; 7—насадочная колонна; 8—дефлегматор; 9—высадитель; 10—весовой мерник; 11—нутч-фильтр; 12—сушилка; 13—гранулятор.

В реактор 2 (рис. 63) подают водно-щелочной раствор дифенилолпропана, добавляют метиленхлорид — растворитель образующегося поликарбоната — и катализатор. В качестве последнего обычно применяется пиридин, являющийся также акцептором хлористого водорода и растворителем. Затем при 20—25 °С продувают фосген и отводят тепло реакции холодной водой, подаваемой в рубашку реактора. Образовавшийся вязкий раствор поликарбоната направляют в промыватель 5, где промывают водой и разбавленной соляной кислотой, а затем в аппарат для обезвоживания 6. Пары воды проходят через насадочную колонну 7 в дефлегматор 8, где конденсируются. Полимер высаждают из раствора в аппарате 9 действием метилового спирта или ацетона. Суспензию полимера фильтруют на барабанном или нутч-фильтре. Фильтрат подают на регенерацию осадителя и растворителя, а влажный порошок поли-

мера — в гребковую вакуум-сушилку, а оттуда — на шнековый гранулятор.

Переработку поликарбоната в изделия проводят обычными для термопластов методами: литьем под давлением, экструзией, вакуумным формованием и т. д. Поликарбонаты очень хорошо поддаются обработке на механических станках, их можно сваривать горячим воздухом или склеивать растворителями.

Наиболее распространенным методом переработки является литье под давлением, причем рекомендуется поддерживать температуру материального цилиндра в пределах от 260 до 300 или выше — до 370 °С. Высокая вязкость расплава определяет применение максимальных давлений литья. Экструзия поликарбонатов проводится при 230—290 °С без охлаждения шнека; в противном случае вязкость расплава сильно повышается.

Основные достоинства поликарбонатов — высокая ударная вязкость, стабильность размеров, повышенные термостабильность и диэлектрические свойства.

Поликарбонаты применяются для изготовления таких механических и электроизоляционных деталей, от которых требуется высокая ударная прочность, теплостойкость и точность размеров (например, шестерен, рукояток, валиков, кулачковых дисков, каркасов катушек, деталей нагревательных приборов и электронного оборудования). Из зарубежных марок поликарбонатов широко известны лексен (США) — материал светло-янтарного цвета без запаха и вкуса — и макралон (ФРГ). В СССР выпускается поликарбонат дифлон.

Свойства прессованных изделий из поликарбоната

Плотность, г/см ³	1,20
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	630—716
при изгибе	770—910
при сжатии	700
Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см ²	
с надрезом	65,3—87,0
без надреза	513—769
Модуль упругости, кгс/см ²	22 400
Коэффициент трения (без смазки)	
лексен по лексену	
скорость 1 см/с	0,24
» 173—202 см/с	2,0
лексен по стали	
скорость 1 см/с	0,73
» 173—202 см/с	0,82
Теплостойкость (при нагрузке 4,62 кгс/см ²), °С	141—145
Вязкость расплава при 306 °С, П	4000—6000
Температура хрупкости, °С	—135
Удельное объемное электрическое сопротивление	
при 23 °С, Ом·см	2,1 · 10 ¹⁶
Диэлектрическая проницаемость	
при 60 Гц	3,12—3,17
при 10 ⁶ Гц	2,96
Тангенс угла диэлектрических потерь	
при 60 Гц	0,005—0,0011
при 10 ⁶ Гц	0,01

Полиарилаты

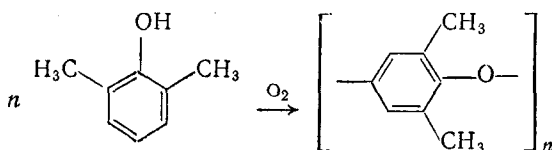
Полиарилаты — это полиэфиры, получаемые взаимодействием двухатомных фенолов с хлорангидридами ароматических кислот. Полимер состоит из ядерных звеньев, что придает ему высокую теплостойкость.

Для получения, например, полиарилата ИД смешивают водно-щелочной раствор дифенилпропана с раствором хлорангидрида изофталевой кислоты в метилхлориде в соотношении хлорангидрид : диан : едкий натр = 1 : 1 : 2.

Полиарилаты размягчаются при 200—300°C и выше. Они могут перерабатываться в изделия литьевым прессованием и другими характерными для высокоплавких термопластов методами.

Полифениленоксид

Полифениленоксид получают окислительной полимеризацией 2,6-диметилфенола в присутствии специального катализатора:



Полифениленоксид — теплостойкий и механически прочный полимер, сохраняющий жесткость в пределах от -200 до $+170^\circ\text{C}$. Благодаря сравнительно низкому коэффициенту термического расширения и очень малому водопоглощению при различной влажности среды полифениленоксид обладает высокой стабильностью размеров. Он стоек к воздействию разбавленных кислот и щелочей. Растворим в хлорированных и ароматических углеводородах. Перерабатывается в изделия методами, характерными для термопластов: литьем под давлением, экструзией и т. д.

Полифениленоксид применяется для изготовления деталей машин и приборов, а также медицинских инструментов.

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

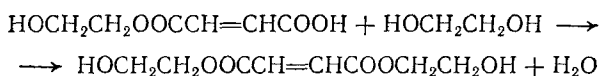
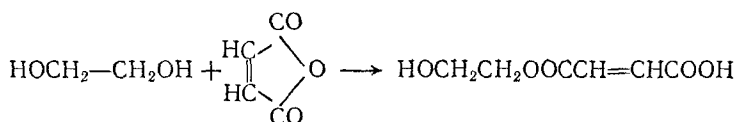
Большое промышленное применение находят ненасыщенные полиэфиры, которые получают при взаимодействии двух- и многоатомных спиртов с ненасыщенными кислотами — метакриловой, фумаровой или малеиновым ангидридом. Для внутренней пластификации полимера ненасыщенные кислоты частично заменяют насыщенными — фталевой, адипиновой или себациновой. Полученный при этом ненасыщенный полиэфир содержит остатки насыщенной кислоты, имеющие более длинную цепь между карбоксилами. Введение этих цепей повышает прочность на удар. Чем длиннее цепь кислоты, тем меньше ее требуется; так, для одинакового пластифицирующего действия себациновой кислоты надо меньше, чем адипиновой.

При взаимодействии спиртов и кислот получается линейный продукт, который переводится в трехмерный полимер добавлением сшивающего агента, чаще всего стирола или метилметакрилата.

Для инициирования действия сшивающего агента прибавляют перекисные и гидроперекисные соединения. Часто применяют, например, перекиси бензоила, метилэтилкетона и циклогексила, а также гидроперекись изопропилбензола. Ускорение разложения перекисей достигается добавлением активаторов.

Активатор, или промотор, подбирают в соответствии с видом инициатора; так, при инициаторе перекиси бензоила применяют диметиланилин, а совместно с гидроперекисями — нафтенат кобальта. Выбор инициатора и ускорителя определяет температуру отверждения. Например, весьма часто применяемый ускоритель нафтенат кобальта в смеси с некоторыми перекисными инициаторами позволяет вести отверждение при комнатной температуре, так же как и отверждающая смесь, состоящая из перекиси бензоила и диметиланилина. Отверждение сопровождается увеличением плотности смол и их усадкой. Для предупреждения преждевременной желатинизации применяют ингибитор — гидрохинон, который добавляют в начале процесса этерификации или же в готовую смолу.

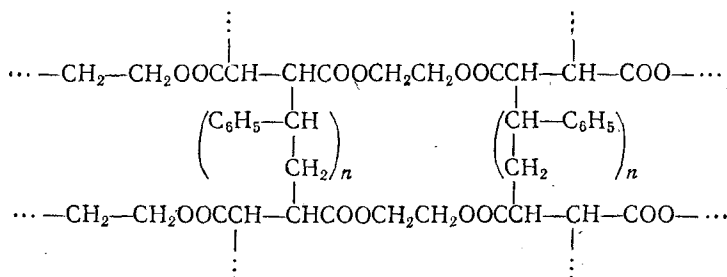
Образование полигликольмалеината при взаимодействии этиленгликоля с малеиновым ангидридом происходит по схеме:



Процесс продолжается до образования соединения

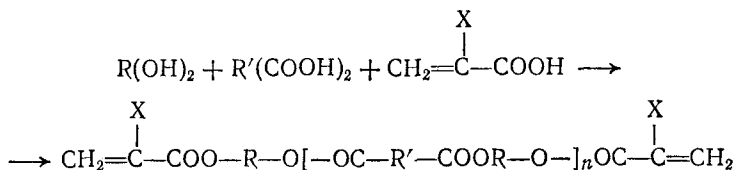


Полученный малеинат этиленгликоля взаимодействует со сшивающим агентом стиролом, образуя полимер типа



где величина n может быть различной.

Образование полиэфиракрилатов происходит по схеме:



где R(OH)_2 — гликоли, $\text{R}'(\text{COOH})_2$ — двухосновные кислоты и $\text{CH}_2=\text{C(X)}-\text{COOH}$ — акриловая или метакриловая кислота.

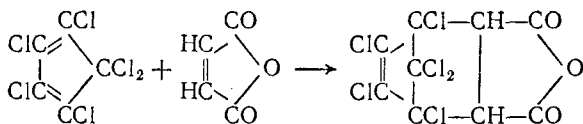
Акриловая и метакриловая кислоты регулируют рост молекул, вызывая их обрыв, т. е. процесс идет по механизму теломеризации и его называют *конденсационной теломеризацией*.

Затем происходит сшивка за счет взаимодействия ненасыщенных концевых групп со сшивающим метилметакрилатом.

Для получения полиэфиракрилатов применяют этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и глицерин, из двухосновных кислот — себациновую, адипиновую, а также фталевый ангидрид.

Ненасыщенные полиэферы получили весьма важное применение в качестве связующего для армированных пластмасс, изготовления лаков, компаундов, для склеивания металлов и для других назначений. На основе полиэфиракрилатов можно получать прозрачные и просвечивающие стеклопластики. Усадка для полигликольмалеинатов — до 5%, для полиэфиракрилатов при отверждении она может быть снижена до 0,5%.

Общие недостатки ненасыщенных полиэфиров — горючесть и нетермостойкость. Применение аллиловых соединений, например триаллилцианурата, позволяет получать более термостойкие и негорючие полиэферы. Снижение горючести достигается также применением хлорсодержащих реагентов, например гексахлорциклопентадиена, тетрахлорфталевого ангидрида и хлорэндикового ангидрида — продукта взаимодействия гексахлорциклопентадиена с малеиновым ангидридом:



Реактор для производства ненасыщенных полиэфирных смол представляет собой изготовленный из нержавеющей стали вертикальный цилиндрический аппарат со сферическим днищем, крышкой и рубашкой. Внутри аппарата расположена мешалка. Через реактор проходит барботажная труба, по которой подают инертный газ — азот или двуокись углерода — для вытеснения кислорода, вызывающего желатинизацию продукта.

Над крышкой реактора установлен обратный холодильник для возврата гликоля и прямой — для удаления воды и газа. Часто добавляют растворители, которые образуют азеотропную смесь с во-

дой и облегчают ее удаление; кроме того, пары растворителя разбавляют корродирующие кислотные пары; что целесообразно, например, при применении малеинового ангидрида. На стенке или крышке аппарата имеется лаз для добавления твердых реагентов и очистки реактора.

Технологический процесс получения ненасыщенных полиэфиров (рис. 64) заключается в том, что вначале из мерников загружают спирт и, если требуется, растворитель; последний добавляют в количестве 10% от массы всех реагентов. При подогреве спирта и растворителя до 100 °С загружают твердые вещества — малеиновый и фталевый ангидриды (или себациновую и адипиновую кислоты).

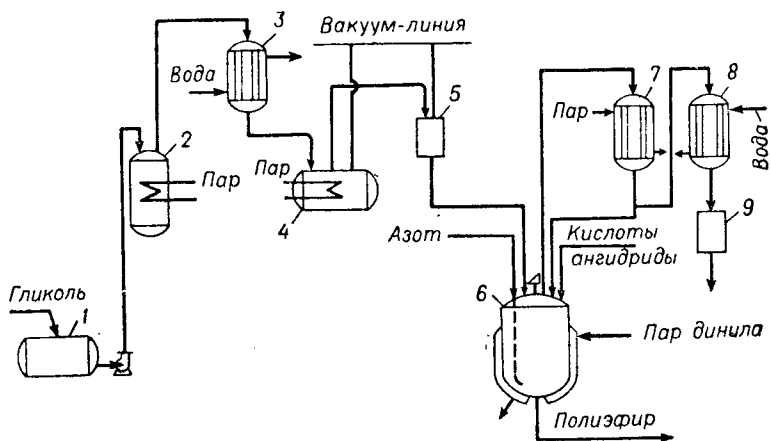


Рис. 64. Схема производства ненасыщенных полиэфиров:

1 — хранилище гликоля; 2 — перегонный куб; 3 — конденсатор; 4 — приемник гликоля; 5 — весовой мерник; 6 — реактор; 7 — обратный холодильник; 8 — прямой холодильник; 9 — приемник конденсата.

Процесс этерификации проводят при 170—200 °С при работающей мешалке и в токе инертного газа. Выделяющаяся вода отгоняется через прямой холодильник. Контролируют процесс по кислотному числу и вязкости смолы. Полученная смола растворяется в мономере — стироле или метилметакрилате — и сливается в тару. Соотношение смолы и мономера определяет текучесть раствора, а соотношение мономера и ненасыщенных кислот — жесткость полимера и другие его свойства. При получении изделий смолу отверждают добавлением перекисных и гидроперекисных соединений и активаторов. Процесс отверждения можно вести без нагревания, при нагревании или при действии ультрафиолетовых лучей.

Из ненасыщенных эфиров особенно широкое применение получили полигликольмалеинаты и полиэфиракрилаты, изготовляемые по указанной методике.

Полиэфир ТГМ-3 (диметакрилат триэтиленгликоля) представляет собой жидкость желто-коричневого цвета со следующей характеристикой:

Плотность при 20 °С, г/см ³	1,06—1,12
Температура кипения при 2 мм рт. ст., °С	100—168
Вязкость при 20 °С, сП	10—40
Кислотное число на 1 г полиэфира	5
Скорость полимеризации при 100 °С с 1% перекиси бензоила, мин	1—3

Другие полиэфиракрилаты (МГФ-9, ТМГФ-11) — также жидкости желто-коричневого цвета, отличающиеся от ТГМ-3 главным образом вязкостью.

По физическим свойствам к полиэфиракрилатам близки полигликольмалеинаты ПН-1, ПН-2, ПН-3 и ПН-4.

Полиэфир ПН-1 — прозрачная жидкость желтого цвета; это продукт поликонденсации диэтиленгликоля с ангидридами малеиновым и фталевым, растворенный в стироле в соотношении полиэфир:стирол = 70:30. Для отверждения добавляют 3% гидроперекиси изопропилбензола и 8% наftenата кобальта от общей массы полиэфира и стирола. Желатинизация наступает через 1—2 ч при 20 °С.

На основе ненасыщенных полиэфиров получают пресс-материалы: препреги и премиксы.

Препреги

Препреги — предварительно пропитанные связующим рулонные наполнители: стеклоткани и стеклохолсты. Связующим являются ненасыщенные полиэферы, обладающие достаточной текучестью в расплавленном виде. В частности, пригодны для изготовления препрегов кристаллизующиеся полиэферы, например продукт поликонденсации этиленгликоля с фумаровой кислотой. Этот полимер быстро кристаллизуется в смеси с акриловыми и виниловыми мономерами.

Ткань на основе непрерывного стекловолокна, или стеклохолст со связкой, нерастворимой в связующем, применяется для получения нерастекающихся препрегов, а стеклохолст со связкой, растворимой в связующем, дает растекающиеся пресс-материалы. При прессовании растекающихся препрегов свойством растекаемости обладает не только связующее, но и наполнитель.

Препреги производят по следующей схеме. Стеклохолст или стеклоткань сматывается с рулона и направляется в зазор между двумя пропиточными валиками, куда поступает расплав связующего. Во избежание прилипания к валикам производится двусторонняя обкладка стеклопластика целлофаном. Препреги прессуют при удельном давлении 10 кгс/см² и температуре 160—180 °С. Препреги могут храниться более 6 мес при комнатной температуре.

Применение препрегов облегчает хранение и транспортировку стеклонеполненного пресс-материала и улучшает условия труда при его переработке в изделия сравнительно с обычной компози-

цией ненасыщенных полиэфиров и стекловолокнистого наполнителя.

Физико-механические свойства пресс-изделий из препрегов близки к свойствам обычного стеклопластика.

Премиксы

Премиксы — предварительно смешанные (англ. premixed) пресс-композиции. Практически этот термин относится лишь к наполненным пресс-материалам на основе ненасыщенных полиэфиров. Помимо связующего, инициатора и волокнистого наполнителя (стекловолокна, асбеста и др.) в состав премикса вводят порошок наполнителя (мел, каолин), смазку (стеараты цинка или магния) и, для окрашенных материалов, красители: органические (лак бирюзовый, лак алый и др.) и неорганические (двуокись титана, окись хрома).

Технологический процесс производства премиксов заключается в том, что в смеситель периодического действия (например, двухвальный) загружают полиэфир, инициатор, пигмент в виде пасты и проводят предварительное перемешивание, а затем вводят смазку. После дополнительного перемешивания загружают порошок наполнителя, снова перемешивают и, наконец, прибавляют рубленое стекловолокно или другой волокнистый наполнитель, после чего следует окончательное перемешивание.

Процесс может быть оформлен непрерывно с применением смесителей непрерывного действия. Готовый премикс представляет собой тестообразную композицию или гранулы; его можно хранить не более 3—6 мес в темном помещении при температуре не выше 20 °С.

Свойства премикса ПСК-1 (премикс общего назначения с 18% стекловолокна)

Плотность, г/см ³	1,75—1,85
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	400—500
при изгибе	800—1000
при сжатии	900—1000
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	25—30
Теплостойкость по Мартенсу, °С	180—240
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	10—10
Водопоглощение за 24 ч, %	0,3—0,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,01—0,02
Электрическая прочность, кВ/мм	10—12

Премиксы перерабатывают в изделия компрессионным прессованием при температуре 130—150 °С, давлении 20—100 кгс/см², выдержке 30—60 с на 1 мм толщины изделия.

Сравнительно с обычной технологией получения изделий из стеклопластиков применение премиксов имеет следующие преимущества:

переработка премикса в изделия отделена от производства связующего, которое часто (например, для стирольных полиэфиров) связано с применением летучих токсичных материалов;

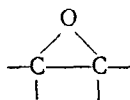
значительно меньше усадка в связи с применением порошкового минерального наполнителя;

при прессовании премиксов не происходит отжима связующего от стекловолокна.

Глава XIII

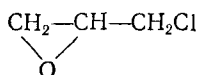
ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Эпоксидными смолами называют смолы, полученные на основе соединений, содержащих α -окисную (эпоксидную) группу

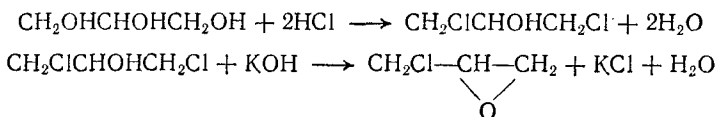


Эпоксидное кольцо представляет собой напряженную структуру, которая легко раскрывается, что обуславливает высокую реакционную способность эпоксисоединений.

В качестве сырья для эпоксидных смол обычно применяется эпихлоргидрин

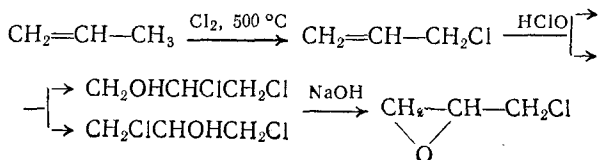


который может взаимодействовать с веществами, содержащими подвижный водород, т.е. с фенолами, многоатомными спиртами и аминами. Выпускаемые промышленностью эпоксидные смолы получают в основном конденсацией эпихлоргидрина с дифенилолпропаном. Эпихлоргидрин производят гидрохлорированием глицерина и обработкой дихлоргидрина глицерина разбавленным раствором щелочи:



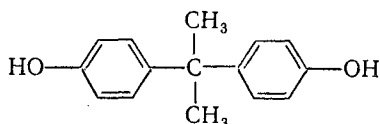
Более новым способом является синтез эпихлоргидрина на основе пропилена через аллилхлорид.

Вначале проводят высокотемпературное хлорирование пропилена. К продукту присоединяют хлорноватистую кислоту, после чего следует дегидрохлорирование. Процесс проходит по схеме:

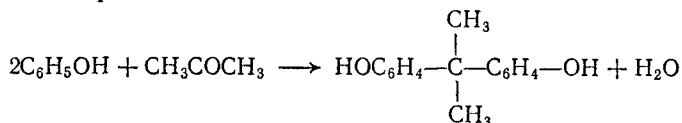


Эпихлоргидрин — прозрачная бесцветная жидкость плотностью 1,17 г/см³ (при 25 °С), т. кип. 115—117, т. пл. —25,6 °С, плохо растворимая в воде, но хорошо растворимая в ацетоне, бензоле и других органических растворителях. Эпихлоргидрин очень токсичен.

Дифенилолпропан (диан) *

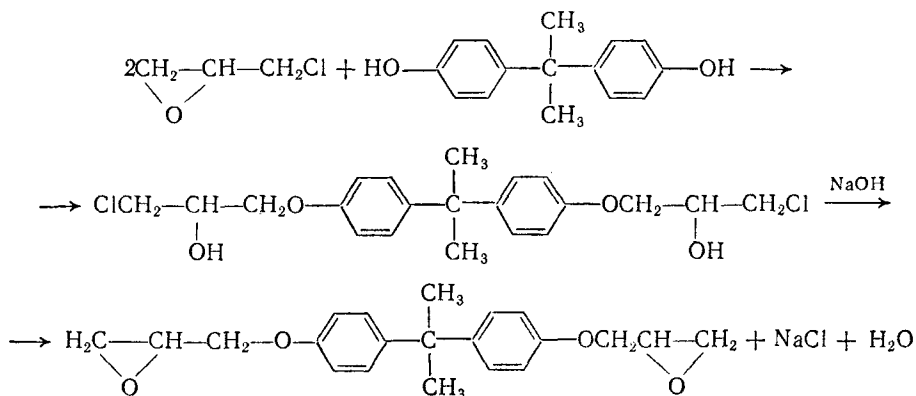


получается конденсацией фенола с ацетоном в присутствии серной кислоты или боргалогенидов:



Дифенилолпропан — белый кристаллический порошок, т. пл. 151—152 °С, не растворяющийся в воде, но растворяющийся в ацетоне, спирте и некоторых других органических растворителях.

Образование эпоксидных смол проходит в несколько этапов. Вначале эпоксидная группа эпихлоргидрина реагирует с гидроксильной группой дифенилолпропана, образуя дихлоргидрин, который под действием щелочи переходит в диэпоксид:

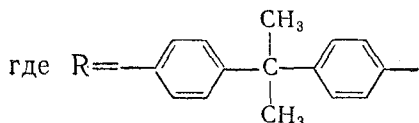
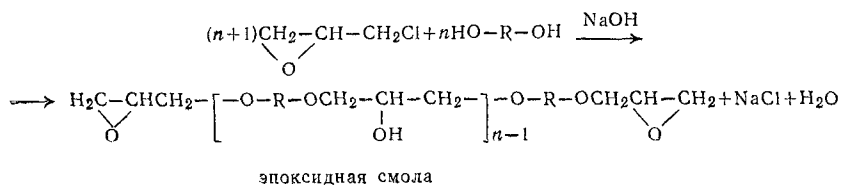


Эпоксидные группы диэпоксида реагируют с другими молекулами дифенилолпропана по приведенной схеме до получения эпоксидных смол.

В действительности процесс сложнее. В продукте остаются фенольные гидроксильные группы, следовательно, реагируют и алифатические гидроксилы, образуя разветвления. Упрощенно

* По фамилии синтезировавшего это соединение А. Н. Дианина.

реакцию образования эпоксидных смол можно представить в таком виде:



При $n < 2$ эпоксидные смолы представляют собой вязкие жидкости, а при более высоких значениях n — твердые хрупкие смолы плотностью 1,15—1,21 г/см³. Молекулярный вес и температура размягчения смол определяются главным образом молярным соотношением эпихлоргидрина и дифенилолпропана, которое изменяется в довольно широких пределах в соответствии с назначением смолы.

Характеристика эпоксидных смол различных марок

	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-14	ЭД-10	ЭД-8
Содержание эпоксидных групп, % . .	22,1—23,5	19,9—22,0	16,0—18,0	13,9—15,9	10,0—13,0	8,0—10,0
Молекулярный вес	не более 300	390—430	480—540	540—620	660—860	860—1100
Время желатинизации с отвердителем при 100 °С, ч, не менее . .	6,0	4,0	3,0	2,5	2,0	2,0
Условная вязкость смолы с отвердителем по шариковому вискозиметру при 100 °С через 2 ч, с, не более . .	10	10	20	20	50	60

Аппаратура для производства эпоксидных смол аналогична установкам для получения фенолоформальдегидных смол, т.е. состоит в основном из реактора емкостью до 10 м³ из кислотоупорной стали. Аппарат снабжен мешалкой, рубашкой для нагрева и охлаждения и холодильником, который может работать как прямой и как обратный. Кроме рубашки применяется змеевик, установленный внутри аппарата.

Эпоксидные смолы можно получать моно- и диаппаратным способами.

Технологический процесс производства низкомолекулярных эпоксидных смол (ЭД-20, ЭД-16) состоит из конденсации, промывки, фильтрования и сушки. Периодически проводится очистка реактора и промывка его водой и толуолом.

В реактор (рис. 65) посредством вакуума загружают через люк эпихлоргидрин и дифенилолпропан. Смесь подогревают до 50—55 °С и перемешивают в течение ~ 30 мин; затем постепенно подают едкий натр в виде концентрированного водного раствора или,

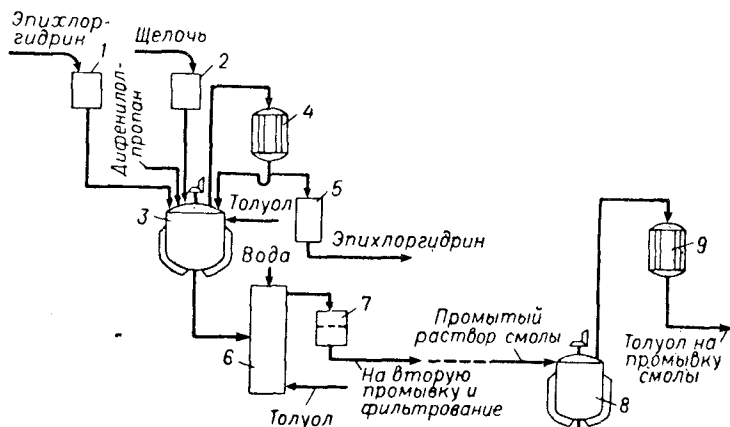


Рис. 65. Схема производства эпоксидной смолы:

1, 2 — мерник; 3 — реактор; 4 — обратный холодильник; 5 — приемник; 6 — отстойно-промывная колонка; 7 — нутч-фильтр; 8 — аппарат для отгонки толуола; 9 — конденсатор.

лучше, в твердом виде, так как в последнем случае уменьшается количество омыленного эпихлоргидрина. Загрузка щелочи обычно составляет около 2 моль на 1 моль дифенилпропана.

Поликонденсация протекает при перемешивании и при температуре смеси 60—65 °С. Температуру регулируют подачей холодной воды в рубашку. Контроль процесса ведут по щелочности.

По окончании поликонденсации эпихлоргидрин отгоняют с водой, а конденсат разделяют во флорентийском сосуде. Затем проводят водно-толуольную промывку, основная цель которой — удаление хлористого натрия; толуол служит для растворения смолы и облегчения промывки и фильтрования.

В реактор заливают толуол и воду, перемешивают их с конденсатом, отстаивают и сливают нижний водный слой. Затем проводят следующие водно-толуольные промывки, причем через реактор пропускают двуокись углерода из баллона для нейтрализации едкого натра. Нижний водный слой отводится в очистные сооружения, после чего отгоняется вода, которая удаляется из реактора в виде азеотропной смеси с толуолом. Пары воды и толуола конденса-

руются в обратном холодильнике, и конденсат поступает во флорентийский сосуд, где разделяется на верхний слой — толуол, возвращаемый в реактор, и нижний — воду, поступающую на очистные сооружения. Температура массы в реакторе к концу процесса должна быть 110—120 °С. Конец отгона воды определяется по прозрачности пробы толуола.

Толуольный раствор смолы фильтруют через фланель и насосом перекачивают фильтрат в реактор для отгона толуола. Температура смолы к концу отгона должна быть 120—125 °С, а вакуум — не менее 600 мм рт. ст. Контроль отгона производится по содержанию летучих, которое не должно превышать 2,5%. Готовая смола через латунные сетки № 20 (или более частые) сливается в бидоны.

По непрерывному способу эпоксидная смола изготавливается на установке из 5—7 каскадно расположенных реакторов. Водный раствор щелочи поступает через расходомеры в первые реакторы параллельно с эпихлоргидрином и раствором дифенилолпропана. Выходящий конденсат поступает на отгон эпихлоргидрина. Однако этот метод не обеспечивает достаточной чистоты продукта. Предложен метод конденсации эпихлоргидрина с дифенилолпропаном в присутствии изопропилового спирта или других растворителей. При этом избыток эпихлоргидрина не омыляется и может быть регенерирован для повторного использования. Кроме того, облегчается отделение водно-солевого слоя и повышается чистота продукта.

Перспективен метод конденсации на границе раздела фаз. При этом эпихлоргидрин растворяют в бутаноле, а дифенилолпропан — в водной щелочи, затем первый раствор добавляют ко второму при медленном перемешивании.

Для получения высокомолекулярных эпоксидных смол сплавляют низкомолекулярную смолу с дифенилолпропаном.

Свойства эпоксидных смол могут изменяться в широких пределах в зависимости от соотношения компонентов и условий процесса. Температура размягчения их повышается с 10—12 до 145—155 °С.

Линейные эпоксидные смолы с небольшим молекулярным весом термопластичны и из-за своей мягкости, растворимости и низкой водостойкости не могут применяться для ряда назначений; поэтому добавкой отвердителей они переводятся в пространственные полимеры.

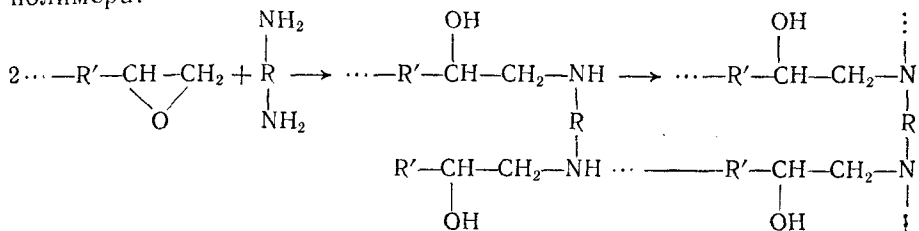
Для отверждения эпоксидных смол существует ряд методов, основные из которых описаны ниже.

1. Отверждение аминами, кислотами и их ангидридами. При отверждении аминами трехмер образуется за счет подвижных атомов водорода в аминогруппе.

Сшивка кислотными агентами происходит, вероятно, не только по концевым эпоксидным группам, но также через гидроксильные группы эпоксидных линейных полимеров. Участки сшивки распола-

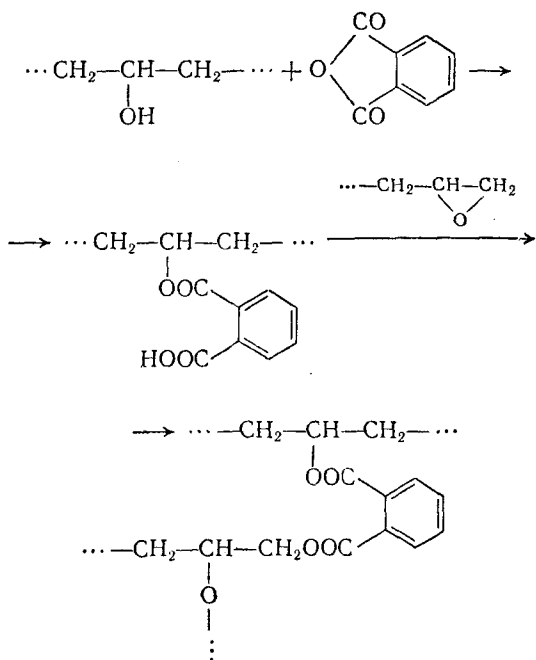
гаются довольно редко, что и объясняет значительную эластичность при повышенных температурах отвержденных эпоксидных смол по сравнению, например, с отвержденными фенолоформальдегидными смолами.

Если применяются диамины, то они сразу взаимодействуют с эпоксидными группами, приводя к образованию пространственного полимера:



Чаще всего из аминов применяют для отверждения полиэтиленполиамины.

При отверждении ангидридом, например фталевым, вначале реагируют гидроксильные, а затем эпоксидные группы смолы:



2. Отверждение путем этерификации эпоксидных и гидроксильных групп смолы жирными кислотами или смоляными кислотами

канифоли. Получаются продукты, сходные с полиэфирными смолами.

3. Отверждение введением термореактивных мочевиновых и фенолоформальдегидных смол.

Требуемое количество отвердителя можно определить, принимая эквимолекулярное соотношение отвердителя и эпоксигрупп (для бифункциональных отвердителей)

$$G = \frac{m}{43} k$$

где G — масса отвердителя, г на 100 г эпоксидной смолы; m — молекулярный вес отвердителя; 43 — вес эпоксигруппы



k — эпоксидное число, т.е. процентное содержание эпоксидных групп в данной смоле.

Достоинствами эпоксидных смол являются их малая усадка, высокая адгезия к металлам, стеклу, дереву и ряду других материалов, а также то, что при их отверждении не происходит выделения воды и других веществ.

Эпоксидные смолы легко совмещаются с другими полимерами, что используется для повышения некоторых свойств эпоксидных или совмещаемых с ними смол. Из совмещенных эпоксидных смол наибольший интерес представляют эпоксидно-фенольные (повышенная теплостойкость сравнительно с эпоксидными смолами), эпоксидно-полиэфирные (повышенная стойкость к ударным нагрузкам), эпоксидно-фурановые, эпоксидно-полиамидные и т. д.

Добавление эпоксидных смол к полиаидаи повышает адгезионные свойства полиамидов.

Замена дифенилолпропана фенолфталеином и дициклопентадиеном приводит к получению эпоксидных смол с повышенной теплостойкостью.

Большей жесткостью по сравнению с обычными эпоксидными смолами обладают полиэпоксиды, получаемые при воздействии эпихлоргидрина на новолачные смолы в основной среде. Повышенная жесткость объясняется значительным содержанием функциональных групп, но адгезия у этих полимеров слабее, чем у обычных эпоксидных смол. Они применяются в качестве клеев, покрытий и для производства стеклопластиков.

В зависимости от свойств эпоксидные смолы применяются для производства клеев, литых и слоистых пластмасс, лаковых покрытий и т. д.

Клеи на основе эпоксидных смол применяются как в виде жидкостей, так и в виде порошка и прутков (например, клей аральдит-1). При использовании аральдита-1 поверхность металла нагревают до 120 °С и посыпают порошком или натирают прутком.

Клей плавится и растекается по склеиваемой поверхности. Склеивание проводится при 140—240 °С при выдержке от 7 ч до 10 мин,

т. е. при повышении температуры время выдержки сокращается.

Двухкомпонентный эпоксидный клей ВК-32-ЭМ пригоден для склеивания стали, дюралюминия и других металлов при нагревании. Прочность клеевых соединений при 20 °С 150—170 кгс/см².

Эпоксидные смолы широко применяются для лакокрасочных покрытий. В этих случаях смола отверждается уже в виде нанесенной пленки. Очень эффективно применение эпоксидных смол в качестве связующего при формовании крупногабаритных изделий контактным способом с применением стекловолокнистого наполнителя.

На основе эпоксидных смол изготавливаются электроизоляционные *компаунды* горячего и холодного отверждения. Они представляют собой композиции эпоксидной смолы, отвердителя, наполнителя и пластификатора.

Эти компаунды влагостойки и выдерживают длительное нагревание до 120—130 °С; применяются для заливки контурных катушек, трансформаторов, дросселей, цементации витков катушек в электрических машинах, склеивания высоковольтных фарфоровых изоляторов, электроизоляции мест соединения проводов, а также для изготовления штампов.

Наполнителями при производстве компаундов служат волокнистые и порошкообразные материалы, например стеклянные и хлопковые волокна, железный порошок и др. Процесс изготовления заливочных компаундов заключается в том, что эпоксидную смолу ЭД-20 или ЭД-16 прогревают в термошкафу до 70—80 °С и затем заливают в вакуум-смеситель, подогретый до 80—100 °С. При работающей мешалке к смоле добавляют пластификатор, перемешивают 5—10 мин и постепенно загружают предварительно подогретый наполнитель. Композицию перемешивают 20—30 мин при 80—100 °С, после чего в смесителе на 20—25 мин создают вакуум 600—650 мм рт. ст.

В зависимости от вида отвердителя применяется различная температура отверждения. Например, для отверждения при повышенной температуре может применяться в качестве отвердителя малеиновый ангидрид, который отвешивают, расплавляют в термошкафу и прибавляют к композиции смолы, пластификатора и наполнителя. Смешение продолжается 15—20 мин при 80—100 °С, после чего на 3—5 мин создают вакуум и заливают компаунд в формы.

Залитые формы загружают в термошкаф и нагревают 2 ч при 70 °С. Затем в течение 6 ч поднимают температуру до 120 °С и еще 6 ч выдерживают при 120 °С. В течение следующего часа повышают температуру до 140—150 °С и выдерживают компаунд при такой температуре в течение 24 ч.

Для отверждения при комнатной температуре в качестве отвердителя часто применяют ди- и полиамины.

Свойства отвержденных низкомолекулярных эпоксидных смол

	Отверждение аминами	Отверждение анггидами
Плотность, г/см ³	1,16	1,165—1,170
Прочность, кгс/см ²		
при растяжении	560	до 800
при изгибе	1500	до 1200
при сжатии	1300	1300
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	—	20
Теплостойкость по Мартенсу, °С	—	120
Температура разложения, °С	—	340
Усадка при отверждении, %	—	до 2,3
Водопоглощение за 24 ч при 20°С (образцы 60×10×4 мм), %	—	0,3
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см		
при 25°С	8,7·10 ¹⁴	2,3·10 ¹⁴
при 200°С	1,3·10	—
Диэлектрическая проницаемость		
при 10 ³ Гц	3,8	3,65
при 10 ⁶ Гц	3,7	3,62
при 10 ¹⁰ Гц	2,8	3,01
Удельное поверхностное электрическое сопротивление при 25°С, Ом	9,4·10 ³	3,8·10 ¹³
Электрическая прочность, кВ/мм	15,7—20,0	15,7
Тангенс угла диэлектрических потерь		
при 10 ³ Гц	0,0035	0,0024
при 10 ⁶ Гц	0,015	0,019
при 10 ¹⁰ Гц	0,025	0,022

Из зарубежных марок эпоксидных смол наиболее широко известны эпикрат, аральдит и эпон.

Значительный интерес представляют алифатические эпоксидные смолы, получаемые при взаимодействии двух- и многоатомных спиртов (гликолей, глицерина, пентаэритрита и др.) с эпихлоргидрином в присутствии сухой щелочи или других катализаторов. Алифатические эпоксидные смолы отличаются пониженной вязкостью и применяются как самостоятельно, так и для разбавления вязких диановых смол.

Глава XIV

АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТМАССЫ. СОТОПЛАСТЫ. СВМ

АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Для изготовления крупногабаритных изделий из пластмасс наиболее удобны армированные пластмассы, которые в качестве наполнителя содержат стеклянные, асбестовые или органические волокна в виде нитей, кусков ткани или матов. Органические волокна применяются натуральные и синтетические.

В качестве связующего для армированных пластмасс применяют полиэфирные, эпоксидные, модифицированные фенолоформ-

альдегидные и другие смолы. Особенно удобны для получения крупногабаритных изделий ненасыщенные полиэфир и эпоксидные смолы, которые могут отверждаться при невысоких температурах, не выделяя при этом побочных продуктов. Эти свойства связующего позволяют проводить отверждение при атмосферном или слегка повышенном давлении.

В последние годы ассортимент связующих для армированных пластмасс значительно расширился и помимо термореактивных материалов стали применяться термопластичные, например полистирол, поливинилхлорид и другие.

Производство крупногабаритных изделий из армированных пластмасс ведется различными методами, из которых основные: контактное формование, формование в резиновых мешках, в жестких формах при невысоком давлении и напыление.

Если в качестве связующего применяются ненасыщенные полиэфир, не выделяющие летучих при отверждении и, следовательно, не образующие пузырей, часто применяют контактный способ формования, проводимый без избыточного давления. По контактному методу наполнитель и смолу наносят вручную на форму, покрытую смазкой или целлофановой пленкой во избежание прилипания. Смолу обычно наносят кистью и проглаживают ручным валиком для разравнивания и удаления воздушных пузырей. Форма с нанесенной массой загружается в термокамеру, если отверждение проходит при повышенной температуре. Отвержденное и охлажденное изделие снимается с формы. Достоинства контактного метода — простота и дешевизна оборудования; недостатки — низкая производительность, отсутствие механизации и высокая трудоемкость процесса, низкое качество изделий из-за неоднородности укладки и пропитки. Механическая прочность снижается также из-за невысокого содержания наполнителя, ввести который в большем количестве невозможно ввиду отсутствия давления и неравномерного распределения наполнителя.

Значительно лучшего качества изделия получают при формовании в резиновых мешках (рис. 66). При этом проще всего по окончании нанесения наполнителя и смолы поместить форму с массой в резиновый мешок или накрыть газонепроницаемой прорезиненной тканью. Резиновые мешки и ткань изготовляют из натурального или синтетического каучука, а формы — из древесностроительных пластиков, твердых пород дерева, гипса, цемента, цветных металлов и других материалов. Практически на поверхности мешка создается давление $\sim 0,7$ кгс/см². Повышенное давление позволяет

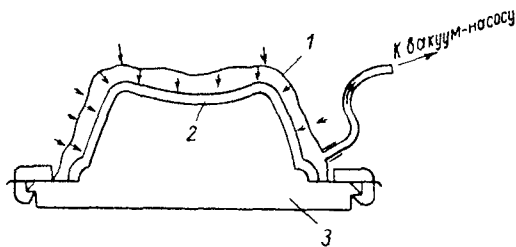


Рис. 66. Схема вакуумного формования с резиновым мешком:

1 — резиновый мешок; 2 — заготовка из пропитанной ткани; 3 — форма.

увеличить количество наполнителя, ускоряет процесс и повышает механическую прочность изделия. Поэтому часто применяют автоклавно-вакуумный метод формования, заключающийся в том, что резиновый мешок, пластмассу и форму помещают внутри автоклава, в который подается сжатый воздух.

Можно также создавать давление до 6—8 кгс/см² с помощью одного резинового надувного мешка. Внутрь мешка подают горячий воздух, пар или горячую воду для нагрева изделия; может применяться и электрообогрев формы или автоклава.

Отверждение с нагреванием ведут при ступенчатом подъеме температуры, например с 70 до 120 °С, в зависимости от характера

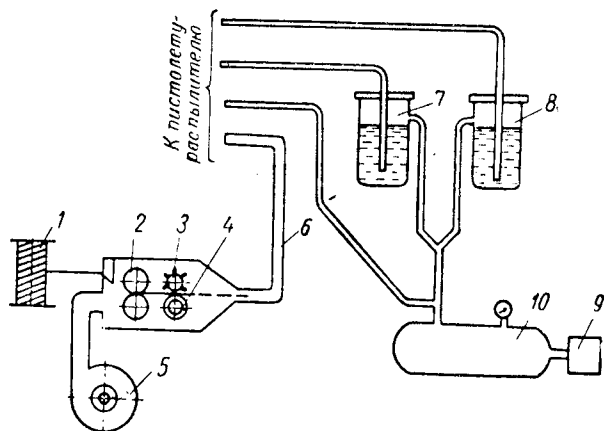


Рис. 67. Установка для получения стеклопластиков методом напыления:

1 — катушка; 2 — валики; 3 — режущий диск; 4 — опорный валик; 5 — вентилятор; 6 — труба; 7, 8 — бак; 9 — компрессор; 10 — ресивер.

связующего. Изделие охлаждают под давлением и вместе с мешком выгружают из автоклава, а затем резиновый мешок снимают.

С односторонней формой при обычном методе формования при низких давлениях гладкая поверхность получается лишь со стороны формы. Другая поверхность изделия остается неровной и сохраняет следы складок резинового мешка. Если необходимо получить гладкую поверхность с обеих сторон, применяют двухсторонние формы. При этом наполнитель в виде матов или ткани укладывают на одну половину формы и накрывают второй. Смолу заливают в канавку, окружающую линию разъема формы, и засасывают в наполнитель, откачивая воздух из верхней части формы.

Другой способ получения гладкой поверхности изделия — укладка между массой и мешком гибкой прокладки.

Для получения изделий сложного профиля формы изготавливают из гипса или легкоплавких сплавов. Из отвержденных изделий сплав выплавляется, а гипс выколачивается. Наружную гипсовую форму разбивают.

Можно также создавать давление, стягивая части формы болтами или используя ручные винтовые прессы и струбцины. Однако в этих случаях создаваемое давление очень мало и распределяется неравномерно.

Широко применяются механизированные способы получения крупногабаритных изделий из стеклопластиков. Профилированные материалы, например листы и стержни, получают следующим образом. Стекланную ткань или мат сматывают с рулонов и подают в ванну со связующим. Пропитанный материал проходит между отжимными роликами, удаляющими избыток смолы. Профилирование листов проводят на этажном прессе с соответствующей формой

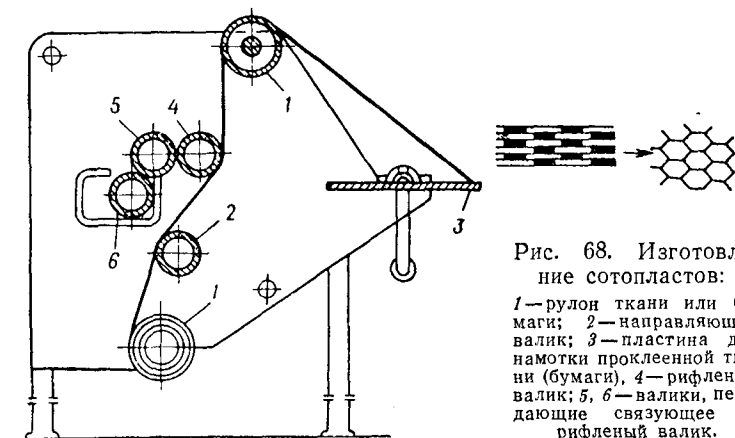


Рис. 68. Изготовление сотопластов:

1—рулон ткани или бумаги; 2—направляющий валик; 3—пластина для намотки проклеенной ткани (бумаги), 4—рифленый валик; 5, 6—валики, передающие связующее на рифленый валик.

плит или посредством пропускания между барабанами, имеющими соответствующий профиль. Профилированный материал проходит затем через обогреваемую зону отверждения.

Трубы из стеклопластика обычно изготавливают на намоточном агрегате, основной частью которого является вращающийся стальной дорн. На дорн предварительно укладывается пленка, облегчающая снятие с него трубы, и затем поверх пленки наматываются стеклянные нити, сходящие с бобин. Бобины расположены на каретке, совершающей возвратно-поступательное движение вдоль дорна. При сходе с бобин нити покрываются связующим. Отформованная труба подвергается отверждению.

Крупногабаритные изделия (цилиндры, конусы и др.) изготавливают на центробежных установках, которые представляют собой вертикальные барабаны, вращающиеся со скоростью 280—1000 об/мин. При этом на внутренней поверхности барабана центробежной силой распределяется связующее и нарезанное стекловолокно. Когда распределение материала закончено, в барабан вставляется резиновый мешок, внутри которого создается давление; для отверждения изделия нагревают.

В современных формовочных установках широко применяется механическое напыление нарезанного стекловолокна, которое

производится так же, как нанесение штукатурки на штукатурных машинах.

Высокой степенью механизации отличается метод одновременного напыления стекловолокна и нанесения связующего с помощью передвижной установки, на которой смонтированы режущее устройство для стекловолокна, вентилятор, распылитель и емкости для связующего (рис. 67). Стекловолокно сматывается с катушек и

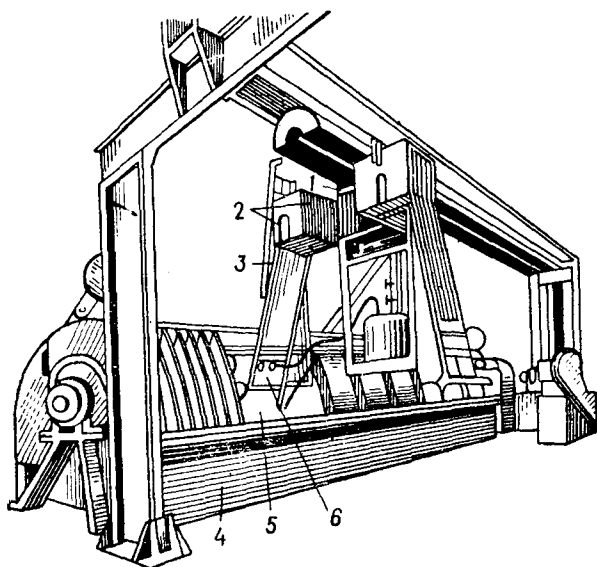


Рис. 69. Агрегат для изготовления СВММ:

1—подвижная каретка; 2—электропечь; 3—автомат для подачи стеклянных шариков; 4—кожух барабана; 5—наматывающий барабан; 6—пульверизатор для нанесения связующего.

подается на режущее устройство. Нарезанное стекловолокно длиной 10—90 мм подается воздухом по шлангу к распылитель-пистолету. Пистолет имеет выходной канал для стекловолокна и отдельные сопла для двух смесей: связующего с инициатором и связующего с активатором. Смешение компонентов происходит в воздухе, и на форму наносится уже композиция, которая подвергается затем отверждению.

При горячем прессовании стекловолокнистых материалов обычно применяется предварительное формование, которое заключается в том, что рубленое стекловолокно напыляется в перфорированную форму, снабженную отсосом для плотной укладки стекловолокна. Полученную заготовку укладывают в пресс-форму и подвергают горячему прессованию.

Применяется также метод с обычным раскроем пропитанной стеклоткани, но он значительно сложнее ввиду трудности плотной укладки заготовки в форму.

*Физико-механические свойства полиэфирного стеклопластика
с наполнителем стекломатом*

Плотность, г/см ³	1,6—1,7
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	1 000—1 800
при изгибе	2 000—3 200
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	70—86
Модуль упругости при растяжении, кгс/см ²	80 000—100 000
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом	10 ¹³

СОТОПЛАСТЫ. СВММ

Сотопласты, по свойствам близкие к пенопластам, получают следующим образом. Пропитанный или покрытый смолой листовой наполнитель, например бумагу, древесный шпон, стеклоткань или фольгу, гофрируют при небольшом давлении и повышенной температуре. Полученные гофрированные листы покрывают связующим и укладывают в пакеты, которые затем отверждают при обычной или повышенной температуре и давлении 0,25—5 кгс/см².

Механизированный способ получения сотопластов заключается в следующем (рис. 68). Связующее из ванны через валики 5 и 6 смачивает кольцевые выступы рифленого валика 4, по поверхности которого протягивают бумагу или ткань, сматываемые с рулона 1. Связующее наносят на поверхность бумаги полосами, после чего бумагу наматывают на пластину 3, которая периодически делает полный оборот, причем валик отводят от бумаги, смещают вдоль оси на половину шага полос связующего и снова подводят к бумаге. Поэтому полосы связующего получаются на бумаге смещенными. Склеенный пакет снимают с пластины и растягивают, причем образуется сотовый блок с шестиугольными ячейками. Блок пропитывают смолой и отверждают.

Сотопласты с повышенными механическими свойствами получают на основе стеклоткани с полиэфирными связующими, например полигликольмалеинатом, и сшивающими агентами, обычно стиролом.

Если требуется поверхностная твердость и прочность, то применяют трехслойные пластики, состоящие из пенопласта, покрытого снаружи листами металла, фанеры или текстолита.

Большой интерес представляют СВММ (стекловолокнистые анизотропные материалы), разработанные лабораторией анизотропных структур АН СССР. Особенность изготовления этих материалов заключается в том, что склеивание стеклянных волокон смолой происходит одновременно с их ориентацией и непосредственно в процессе изготовления волокон. Благодаря этому волокна сохраняют свою начальную прочность, а свойства готового пластика в разных направлениях различны.

Технологический процесс получения СВММ (рис. 69) включает следующие стадии: 1) получение стеклянных волокон; 2) нанесение связующего на стекловолокно; 3) сушка полученного

стеклошпона и 4) прессование пакетов, составленных из отдельных листов высушенного стеклошпона.

Установка для производства стеклошпона состоит из электропечи с фильерами и наматывающего барабана. Электропечь укреплена на каретке, которая может двигаться возвратно-поступательно с различной скоростью параллельно оси барабана. Размягченное в электропечи стекло вытягивается через отверстия в фильерах в виде волокон, которые наматываются на вращающийся барабан параллельными нитями. Одновременно с намоткой волокон происходит их смачивание связующим из пульверизатора, укрепленного на каретке. Когда на барабан намотан слой требуемой толщины, его разрезают по образующей барабана, снимают и полученный стеклошпон просушивают на воздухе. Из высушенного стеклошпона набирают пакет, который прессуют на этажном прессе.

Для выравнивания свойств материала в различных направлениях после снятия с барабана одного слоя накладывают его снова на барабан, предварительно повернув лист на 90° , и продолжают намотку стеклошпона. Полученный таким образом материал, называемый стеклофанерой, имеет весьма высокие механические свойства. Например, стеклофанера, полученная с эпоксидной смолой ЭД-16 с отвердителем, имеет ударную вязкость ~ 300 кгс·см/см² и прочность при растяжении 45—47 кгс/мм².

Глава XV

ПОЛИАМИДЫ. ПОЛИУРЕТАНЫ. ПОЛИИМИДЫ

ПОЛИАМИДЫ

Полиамиды — полимеры, содержащие в цепи амидные группы —СО—NH—. Основные теоретические положения и технология полиамидов были разработаны В. Карозерсом в период 1929—1937 гг. В СССР работы по синтетическим волокнам были проведены В. В. Коршаком, З. А. Роговиным и др.

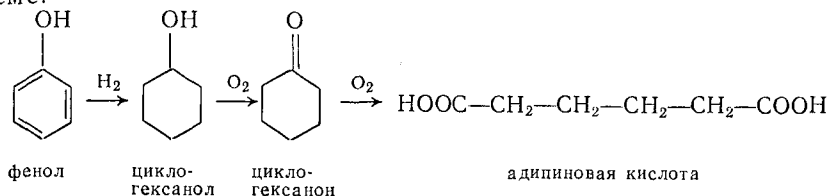
Полиамиды получают главным образом тремя способами:

- 1) взаимодействием дикарбоновых кислот или их солей с диаминами;
- 2) гомополиконденсацией α -аминокарбоновых кислот, содержащих более четырех метиленовых групп в молекуле;
- 3) получением полимеров лактамов, содержащих больше шести членов в цикле.

Наиболее широко распространены найлон (анид), синтезируемый из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, и капрон, получаемый из капролактама.

Сырье

Адипиновую кислоту получают преимущественно из фенола по схеме:

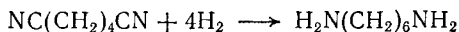
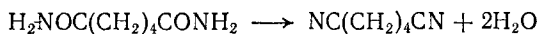
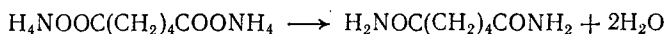
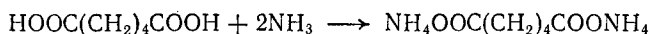


Гидрирование фенола в циклогексанол производится в газовой фазе при 150—200 °С и атмосферном или повышенном (15—20 кгс/см²) давлении в присутствии никелевого катализатора.

Перевод циклогексанола в циклогексанон может производиться частичным дегидрированием или окислением. Дегидрирование осуществляется в газовой фазе в присутствии медного или цинкового катализатора. Однако для получения адипиновой кислоты проще применить окисление азотной кислотой, которая переводит циклогексанон в адипиновую кислоту.

Адипиновая кислота — кристаллическое вещество с т. пл. 153 °С хорошо растворимое в этиловом спирте и малорастворимое в воде.

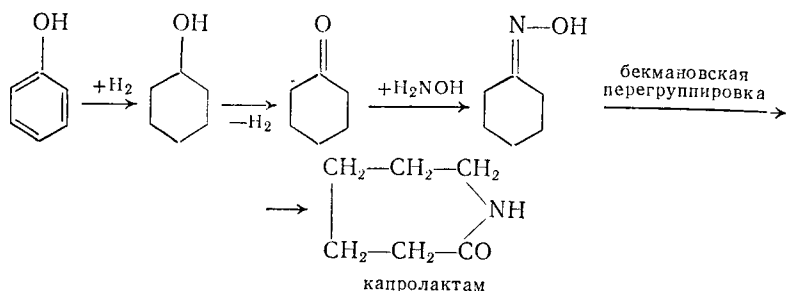
Гексаметилендиамин — твердое вещество с т. пл. 42 °С, получается пропусканием паров смеси адипиновой кислоты с аммиаком над силикагелем или другими катализаторами при температуре выше 300 °С. Вначале образуется диамид, который затем дегидратируется в динитрил адипиновой кислоты. Последний гидрируется под давлением 20 кгс/см² при температуре ~ 160 °С в гексаметилендиамин:



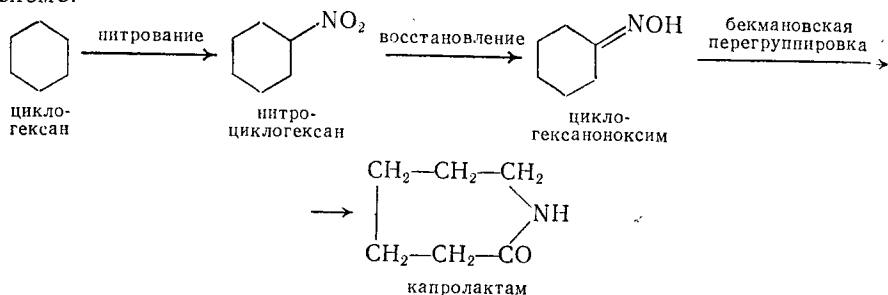
Известны методы синтеза адипиновой кислоты и гексаметилендиамина из фурфурола, а также из ацетилена и формальдегида через бутандиол.

Капролактам получают из фенола с предварительным переводом его в циклогексанол и циклогексанон. Последний действием сернокислого гидроксилamina переводят в оксим, который в

присутствии концентрированной серной кислоты изомеризуется в капролактам (бекмановская перегруппировка):



Известен метод получения капролактама из циклогексана по схеме:

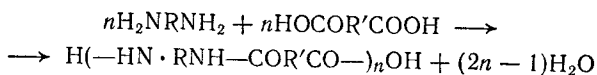


Циклогексан можно выделить из нефтяного сырья или получить гидрированием бензола.

Чистый капролактам представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. ~ 70 и т. кип. 262°C (при обычном давлении). Капролактамы легко растворимы в воде и во многих органических растворителях.

Механизм образования полиамидов

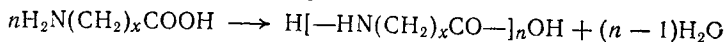
Взаимодействие диаминов с дикарбоновыми кислотами происходит по схеме:



где R и R' — радикалы амина и кислоты.

Свойства полиамидов изменяются в широких пределах в зависимости от природы исходного сырья. Из кислот чаще применяют адипиновую, себациновую и аминокaproновую кислоты, а из диаминов — гекса-, дека- и пентаметиленадиамин.

Образование полиамидов из аминокислот представляет собой процесс поликонденсации и протекает по схеме:



Процесс проводят при нагревании аминокислот или их лактамов до $200\text{—}215^\circ\text{C}$ в растворителях (фенолы и ксиленолы).

чем молекулы с четным числом этих групп. Это явление объясняют зигзагообразным строением цепи, благодаря которому при нечетном числе CN_2 -групп только половина общего числа NH -групп способна к образованию водородных связей, повышающих теплоустойчивость вещества (рис. 70).

Замещение водородного атома при азоте алкилом уменьшает межмолекулярные силы, что сопровождается снижением температуры плавления и увеличением эластичности. Можно вводить также ароматические радикалы и другие группировки, изменяя таким образом свойства полиамида.

Производство полиамидов

Технологический режим полимеризации капролактама зависит от назначения полимера. Так, полиамид для пластмасс

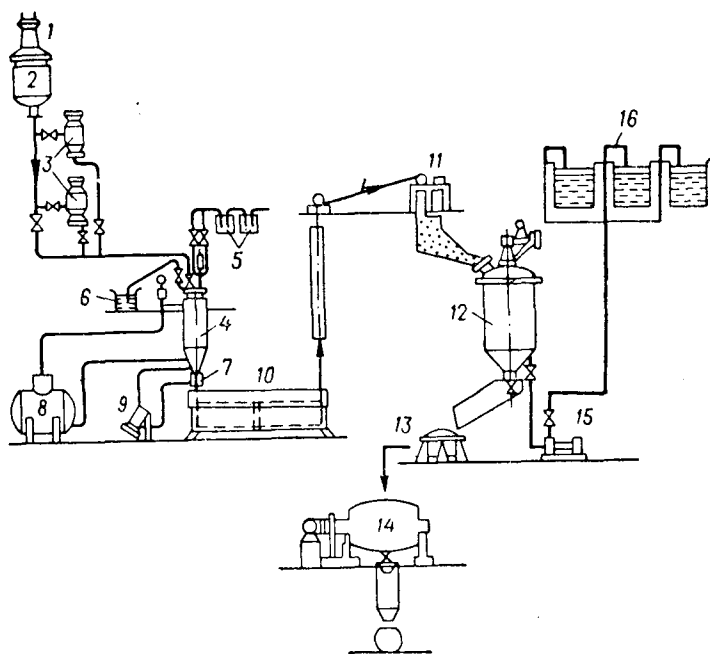


Рис. 71. Схема периодической полимеризации капролактама: 1 — растворитель; 2 — фильтр; 3 — автоклав; 4 — промыватель; 5 — водяной затвор; 6 — выгрузное устройство; 7 — динильный котел для обогрева автоклава; 8 — то же для обогрева выгрузного устройства; 9 — ванна; 10 — желоб; 11 — измельчитель; 12 — промыватель; 13 — центрифуга; 14 — сушилка; 15 — насос; 16 — сборники промывной воды.

получается иным путем, чем для волокна, а режим получения волокна различен для технических изделий и изделий бытового назначения.

Главными способами полимеризации капролактама являются периодический — в автоклаве и непрерывный — в трубе НП.

По первому способу (рис. 71) применяют автоклав из нержавеющей стали емкостью 1—6 м³, снабженный внутренним обогревающим змеевиком и наружной рубашкой или змеевиком. Обогрев — электрический или парами воды или динила.

Сначала в отдельном аппарате, называемом плавителем или растворителем, готовят смесь воды и лактама, добавляют стабилизатор (например, уксусную кислоту), и смесь вводят в автоклав. Содержимое автоклава подогревают на 20—40 °С выше температуры плавления полиамида. Испарение воды создает давление, которое поддерживается в пределах 10—25 кгс/см². По окончании полимеризации расплавленный полиамид выдавливают очищенным азотом через шелевую фильеру, и в виде узких лент он проходит через водяную ванну, где охлаждается и затвердевает. Затем лента разрезается на пластинки размером менее 1 см² («крошка»).

Поликапролактама содержит значительное количество мономеров и низкомолекулярных примесей. Это можно объяснить обратимостью реакции полимеризации лактама, а также тем, что при большем содержании воды создается больше активных центров и больше отдельных цепей.

Для отмывки низкомолекулярных примесей полиамидную крошку загружают в экстрактор — эмалированный стальной котел емкостью 5—10 м³ (рис. 72).

Внутри экстрактора расположена обогревающая трубчатка и мешалка типа крыльчатки с переменной скоростью 45—270 об/мин. Крошку промывают водой, дистиллированной или очищенной ионитами. Всего проводят три экстракции при 100 °С в течение нескольких часов. Из водного раствора выпаривают воду и отгоняют лактам (выход мономера 70—75%). Остальные примеси — ди- и тримеры лактама — можно использовать, омыляя их щелочью. После экстракции крошку отжимают от воды на центрифуге 13 и с влажностью ~12% подают на сушку во вращающуюся барабанную вакуум-сушилку 14.

Готовый поликапролактама, т. е. капроновая смола, содержит не более 1% мономера и 0,1% воды, плавится около 215 °С и имеет молекулярный вес 16 000—22 000.

Процесс непрерывной полимеризации капролактама проводят в трубе, снабженной загрузочными устройствами, через которые подводят расплавленный мономер и соль АГ (катализатор, отщепляющий воду), и разгрузочным, непрерывно отводящим полимер в виде ленты (рис. 73).

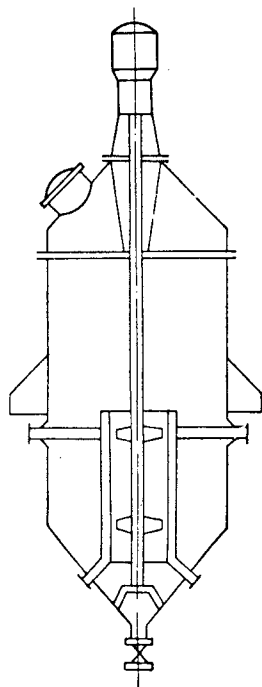


Рис. 72. Экстрактор для полиамидной крошки.

Лактам плавят в аппарате 5, добавляют в него уксусную кислоту. Расплав подают зубчатыми насосами в трубу непрерывной полимеризации (трубу НП), в нее же поступает водный раствор соли АГ. Труба НП — стальная эмалированная или из нержавеющей стали, длиной 2—6 м и диаметром 25—30 см (рис. 74). Применяется также плакирование обычной стали алюминием или ле-

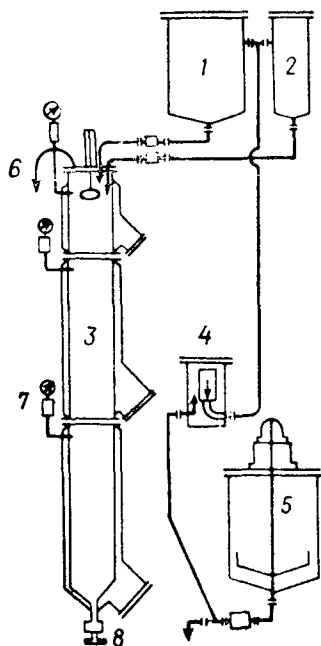


Рис. 73. Схема непрерывной полимеризации капролактама:

1 — бачок для лактама; 2 — бачок для соли АГ; 3 — труба НП (трехсекционная); 4 — фильтр; 5 — растворитель; 6 — выпуск газов; 7 — обратный холодильник; 8 — щелевая фильера.

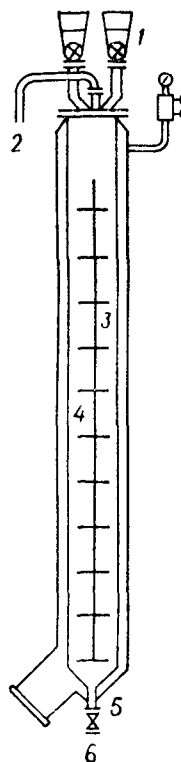


Рис. 74. Труба НП простейшей конструкции:

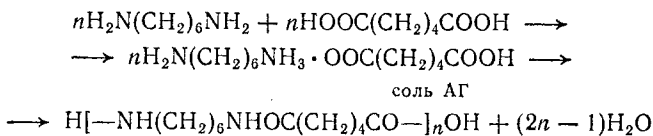
1 — воронка; 2 — патрубок для выпуска газов; 3 — насадка; 4 — труба НП; 5 — вентиль; 6 — фильера.

гированной сталью. Внутри трубы имеется насадка из перфорированных тарелок, которые обеспечивают хорошее перемешивание стекающего расплава. В нижней части трубы расположены обогреваемый вентиль и щелевая фильера 6 для выпуска расплавленного полимера в виде ленты. Труба снабжена рубашкой, обогреваемой динилом.

Полимеризация проходит при 250—260 °С. Повышенная температура поддерживается в середине колонны. Выходящая лента

охлаждается в водяной ванне, а затем подвергается резке, экстракции, отжиму и сушке, так же как и при автоклавном способе.

Полигексаметиленадипамид (найлон) получают поликонденсацией гексаметилендиамина с адипиновой кислотой:



Процесс обычно проводят в две стадии.

Вначале смешивают в кипящем метаноле водные растворы гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. При охлаждении выпадает соль АГ, которую очищают перекристаллизацией и сушат. Присутствие свободной кислоты или амина может вызвать расщепление цепи, а также блокирование растущей цепи, что снижает молекулярный вес полимера. Для регулирования молекулярного веса продукта специально добавляюг определенное количество свободных диаминов и дикарбоновых кислот.

Вторая стадия — поликонденсация, проводимая в автоклаве при 270—280°C в токе чистого азота, так как кислород вызывает потемнение смолы и за счет сшивки цепей делает ее более тугоплавкой.

Выделяющаяся вода отгоняется в токе азота или периодическим включением вакуума, так как при наличии воды реакция будет протекать в обратном направлении.

Полиамиды совмещаются с другими полимерами, что используется для изменения их свойств в определенном направлении. Например, совмещение полиамидов с фенольными смолами повышает теплостойкость, водостойкость и адгезионные свойства полиамидов. Известен полиамидно-фенольный лак ПЛ-2, применяемый для эмалирования проводов, и метиллолполиамидный клей ПЭФ-2/10. Последний получается в результате обработки полиамидной смолы 54 параформом. Совмещение полиамидов с новолачными смолами производят посредством сплавления, после чего обрабатывают полученныe продукты формальдегидом.

Молекулярный вес большинства полиамидов 11 000—25 000.

Капролон

Для изготовления крупных изделий небольшими сериями из полимеров капролактама наиболее удобен капролон, получаемый анионной полимеризацией капролактама непосредственно в форме.

Технологический процесс производства капролона заключается в следующем. Капролактама загружают в плавитель и после расплавления при 100—110°C передавливают через фильтр, расположенный на днище плавителя, в осушитель. Осушка производится посредством вакуума или барботажем инертного газа. Расплав капролактама подается затем в два смесителя. В первом прибавляется инициатор, во втором — активатор.

Инициатор получают взаимодействием капролактама с металлическим натрием или гидроокисью натрия (или калия). При этом могут протекать побочные процессы восстановления капролактама и образования соли аминокапроновой кислоты.

Активатор ацетилкапролактамам готовят действием уксусного ангидрида на капролактамы.

Смеси расплава капролактама с инициатором и активатором подают в форму, изготовленную из кислотоупорной стали или алюминия. Полимеризация проводится в термошкафу при 160—180 °С в течение 1 ч.

Свойства и переработка полиамидов

Полиамиды — это твердые термопластичные полимеры, бесцветные или слабо-желтые, обладающие высокой температурой плавления. Они растворимы при комнатной температуре в фенолах, концентрированных минеральных кислотах, хлоруксусной кислоте и некоторых других специфических растворителях. При нагревании полиамиды растворяются в ледяной уксусной кислоте, формалине, бензиловом спирте и этиленхлоргидрине, а при действии разбавленных кислот гидролизуются. Полиамиды устойчивы к холодным щелочам и органическим растворителям — углеводородам, спиртам и эфирам, а также к воздействию микроорганизмов, плесени и моющих средств (например, мыла и щелочных препаратов).

Они весьма морозостойки (при 50 °С сохраняют эластичность) и характеризуются высокой степенью кристалличности, что благоприятно сказывается на механических свойствах. По механической прочности (в том числе на истирание) полиамидные волокна превосходят другие виды искусственных и натуральных волокон, но в мокром состоянии их прочность несколько уменьшается. Эластичность полиамидов исключительно высока: полиамидные волокна могут без разрыва растягиваться на значительную длину. Полиамиды негорючи и обладают весьма высокими электроизоляционными свойствами.

Полиамиды перерабатываются в изделия различными способами: отливкой расплавленной смолы в гипсовые и металлические формы, литьем под давлением, центробежным литьем и прессованием. Профилированные изделия (ленты, стержни и трубы) получают на шнек-машинах.

Применяются полиамиды главным образом для изготовления волокна, а также деталей машин.

Высокими техническими свойствами обладают волокна энант и пеларгон, получаемые гомополиконденсацией аминоксантовой $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ и аминоксантоновой $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ кислот. По устойчивости к многократным деформациям и к истиранию энантовое волокно в 1,5—2 раза превосходит капроновое. Термостабильность, свето- и химическая стойкость также выше у энантового волокна, пеларгон же отличается исключительной стойкостью к многократным деформациям.

Полиамидные волокна применяются для получения трикотажа, изготовления щетины, струн, щеток, для изоляции проводов в электрических машинах и т. д.

В машиностроении используют подшипники, зубчатые передачи, втулки и другие детали, полученные литьем из полиамидов.

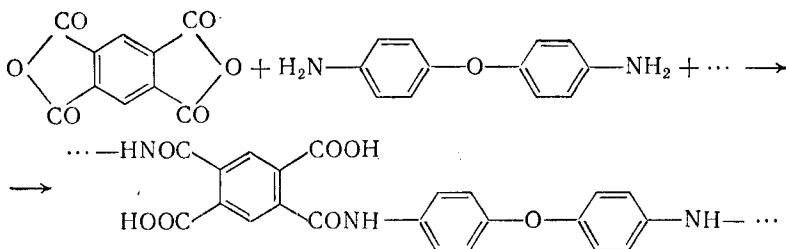
В последнее время получают модифицированные полиамиды путем сополимеризации различных видов сырья; например, совместная полимеризация капролактама и соли АГ в соотношении 10:90 приводит к образованию эфрелона (ГДР), сочетающего положительные качества капрона (устойчивость к кислороду воздуха, повышенная термостойкость) и найлона (повышенная теплостойкость, меньшее содержание низкомолекулярных фракций). Модифицированные (смешанные) полиамиды обладают меньшей кристалличностью сравнительно с индивидуальными и более низкой температурой размягчения. Температурный интервал пластичности у смешанных полиамидов значительно шире, что облегчает их переработку.

ПОЛИИМИДЫ

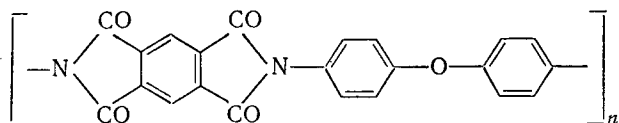
Весьма высокой термостабильностью обладают полиимиды, получаемые при взаимодействии тетракарбоновых кислот или ангидридов с ароматическими диаминами. Наиболее известен в настоящее время полиимид, выпускаемый фирмой Дюпон под названием «Н-пленка».

Процесс получения полиимида протекает в две стадии.

1. Вначале взаимодействуют диангидрид или дихлорангидрид пиромеллитовой кислоты с 4,4'-диаминофениловым эфиром, причем образуется полиамидокислота. Реакция протекает в среде высокополярного растворителя электронодонорного типа, например диметилформамида, при 20—40 °С:



2. При 180—250 °С испаряется растворитель и отщепляется вода с образованием нерастворимого полимера — полиимида:



Раствор полиамидокислоты можно использовать непосредственно в качестве лака.

Основные свойства полиимида

Плотность, г/см ³	1,42—1,48
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	54
Теплостойкость с нагрузкой 120 кгс, °С	260
Морозостойкость, °С	—190
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ³ Гц	0,025—0,035

Полиимиды устойчивы к радиации. Изделия из полиимида сохраняют устойчивую структуру при температуре от —200 до +400 °С и выше.

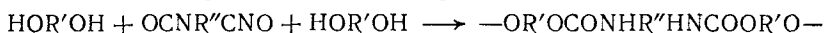
Полиимиды применяются для получения пресс-изделий, пленок и лаков.

В связи с трудностью переработки полиимида разработаны его производные — полиэфирамидами, полиамидоимидами, которые легче перерабатываются, но по термостабильности уступают полиимиду.

ПОЛИУРЕТАНЫ

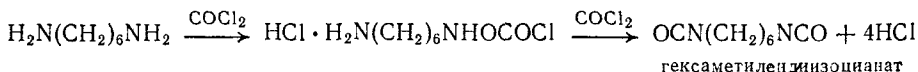
Уретанами называются эфиры карбаминовой кислоты NH₂COOH, не известной в свободном состоянии.

Полимеры уретанов — полиуретаны — могут получаться при конденсации мочевины со спиртом в присутствии альдегидов (например, формальдегида), однако наиболее распространен способ получения полиуретанов взаимодействием многоатомных спиртов с диизоцианатами — производными изоциановой кислоты HCNO. Реакция идет с перемещением водорода по схеме:

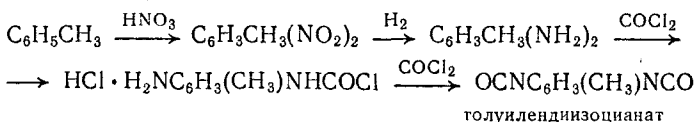


Реакция образования полиуретанов протекает ступенчато и без выделения побочных продуктов. Кроме того, элементный состав полимера тот же, что и состав исходных мономеров, что характерно для ступенчатой полимеризации. Однако эфирный характер полимера и возможность перевода промежуточных продуктов в термореактивные соединения сближает образование полиуретанов с поликонденсационными процессами.

Для производства полиуретанов применяют ди- и триизоцианаты, особенно широко — гексаметилендиизоцианат и толуилендиизоцианат. Гексаметилендиизоцианат получают фосгенированием гексаметилендиамина по схеме:



Для получения толуилендиизоцианата толуол нитруют. Полученный динитротолуол восстанавливают до толуилендиамина, фосгенированием которого получают толуилендиизоцианат:



Получается смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов.

Изоцианаты — сильно пахнущие токсичные жидкости, вызывающие удушье и раздражение кожи.

Гексаметилендиизоцианат кипит при 135—140 °С, а толуилендиизоцианат при 120 °С (10 мм рт. ст.).

Известны заграничные марки диизоцианатов — десмодуры (ФРГ) и гилены (США).

Образование полиуретанов может проходить при непосредственном смешении компонентов, но обычно реакция осуществляется в среде растворителей — хлорбензола и дихлорбензола, что дает весьма однородный продукт.

Вначале готовят хлорбензольный раствор бутандиола и гексаметилендиизоцианата в соотношении 1:1. Раствор кипятят в стальном реакторе с обратным холодильником, причем полимер выпадает из раствора в виде мелкого бесцветного порошка или хлопьев. Выпавший полимер отделяют фильтрованием, растворитель отгоняют с водяным паром и полимер высушивают в вакуум-сушилке.

Для получения высококачественных полиуретанов нужно применять компоненты высокой чистоты.

Полиуретаны по свойствам напоминают полиамиды, но более стойки к воздействию кислорода и поэтому могут перерабатываться в волокна без пропускания инертного газа. Они также стойки к действию щелочей и кислот, воды и водяных паров, обладают большой адгезией и высокими диэлектрическими свойствами. Подобно полиамамидам, имеют кристаллическое строение и могут подвергаться холодной вытяжке, которая, однако, проходит с трудом и в значительной степени зависит от влажности и температуры среды.

Применяют полиуретаны для изготовления щетины, сетей, тканей технического назначения, а также клеев, лаков и эмалей. Полиуретановые волокна для этих изделий получают аналогично полиамидным.

Изделия из полиуретанов (пластины, трубы и т. п.) производят обычными методами: прессованием, литьем и экструзией.

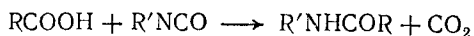
Обычные полиуретаны — высокоплавкие термопластичные смолы линейного строения. Термореактивные полиуретаны получают при взаимодействии триизоцианатов с двухатомными спиртами или диизоцианатов с трехатомными спиртами и применяются для изготовления пресс-композиций в смеси с наполнителями и другими компонентами.

Пенополиуретаны

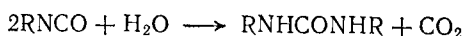
Широкое применение получили газонаполненные материалы на основе полиуретанов — пенополиуретаны, которые, помимо легкости, обладают механической прочностью, водостойкостью, устойчивостью к действию растворителей и высокими электроизоляционными свойствами. Пенополиуретаны образуются при взаимодействии диизоцианатов с некоторыми полиэфирами. Эти полиэферы

получаются действием двухосновных кислот (фталевой, адипиновой, себациновой) или их смесей на двухатомные или трехатомные спирты (диэтиленгликоль, глицерин, триметилпропан). Степень эластичности пенополиуретанов определяется количеством функциональных групп, приходящихся на одну молекулу полиэфира, причем при избытке этих групп образуются жесткие пенополиуретаны, а при недостатке — эластичные продукты.

При взаимодействии с карбоксильными группами изоцианаты образуют амидные связи с выделением двуокиси углерода по реакции:



Однако выделяемая за счет данной реакции двуокись углерода не обеспечивает достаточной пористости материала, поэтому добавляют воду, которая увеличивает количество выделяемой двуокиси углерода:



Технологический процесс получения пенополиуретанов состоит из: 1) синтеза полиэфиров, 2) смешения полиэфиров с диизоцианатами и другими компонентами и вспенивания композиции и 3) отверждения пенополиуретана.

Синтез полиэфиров проводится при 180—240 °С; по режиму и аппаратурному оформлению он аналогичен процессу получения обычных полиэфиров. Полученный продукт представляет собой вязко-жидкую или твердую легкоплавкую смолу. Полиэфир замешивается с 20—30% толуилендиизоцианата или другого ароматического диизоцианата, с эмульгатором (мыла) и катализатором (третичные амины) в присутствии воды. При комнатной температуре диизоцианат взаимодействует с полиэфиром, причем выделяющаяся двуокись углерода образует ячейки, заполненные газом. Вспенивание проходит очень быстро: начинается через несколько секунд после смешения компонентов и заканчивается обычно через 1 мин. Пенопласт нарезается на блоки, которые затем отверждают. Отверждение блоков может происходить при комнатной температуре, но заключительная стадия обычно проводится при температуре выше 100 °С.

Пенополиуретан получают периодическим или непрерывным способом. По непрерывному способу полиэфир, диизоцианат, вода и другие компоненты поступают из различных мерников в смеситель, откуда вспениваемая масса сливается непосредственно на транспортерную ленту или в формы, установленные на этой ленте. Пенополиуретан толщиной 40 мм и более отверждается на ленте за счет экзотермического тепла образования полиуретана, а более тонкие листы необходимо нагревать. Получаемая непрерывная полоса пенопласта нарезается ножами на блоки определенных размеров, которые затем отверждают в термошкафах.

Мягкий пенополиуретан — поролон можно получать по схеме, представленной на рис. 75.

Полиэфир и раствор красителя подают в мерник 1. Диметиланилин сливают из напорного бака 3 через мерник 4 в смешительный мерник 5, где он смешивается с мылом. Толуилендиизоцианат подается из хранилища в мерник 6. Мерники 1, 5 и 6 обогреваются горячей водой из бойлера 2. Все компоненты подают из мерников

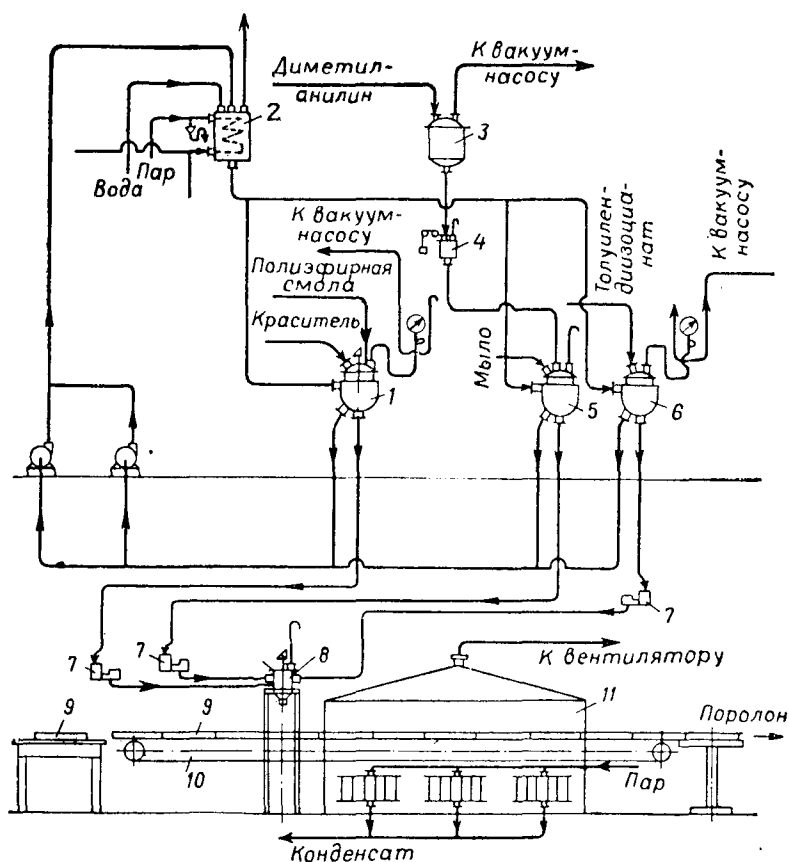


Рис. 75. Схема производства поролона:

1—мерник полиэфирной смолы; 2—бойлер; 3—напорный бак для диметиланилина; 4—мерник диметиланилина; 5—смеситель-мерник; 6—мерник диизоцианата; 7—дозировочные насосы; 8—смеситель; 9—формы; 10—транспортёр; 11—сушильная камера (термокамера).

дозировочными насосами 7 в смеситель 8, откуда вспениваемая смесь сливается в формы 9, движущиеся на транспортной ленте 10. При перемещении ленты через термокамеру 11 происходит отверждение полиуретана и удаление летучих, отсасываемых вентилятором.

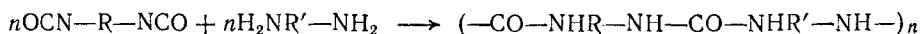
Жесткие пенополиуретаны используются в строительстве в качестве тепло- и звукоизоляционного материала. Для изготовления стеновых панелей применяют трехслойные конструкции, состоящие из внутреннего слоя пенополиуретана и наружных фанерных

листов. Эластичные пенополиуретаны применяют для изготовления подушек, ковриков, обивки мебели, сидений автомобилей и т. д.

Свойства полиамидов и полиуретанов

	Полиамид 64	Полиамид 68	Поликапро- лактам	Полиуретан ПУ-1
Плотность, г/см ³ . . .	1,14—1,16	1,10—1,13	1,14	1,17—1,22
Прочность, кгс/см ²				
при растяжении . . .	700—1000	500—600	500—700	500—800
» изгибе	800—1000	600—700	600—800	600—700
» сжатии	700—1000	400—500	500—600	700—800
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	20—30	25—40	100—160	40—55
Относительное удлине- ние при разрыве, %	50—100	100	200	50—150
Усадка при пресс-литье, %	2,1—2,4	1,3—1,5	1,1—1,5	1,5—1,6
Теплостойкость по Мар- тенсу, °С	65	55	50—55	50
Температура плавления °С	250—260	215—225	212—220	175—182
Удельная теплоемкость, кал/(г·°С)	0,5—0,55	—	0,54	—
Теплопроводность, кал/(см·с·°С)	(6÷7)·10 ⁴	—	6	7,5
Коэффициент линейного расширения	(10÷13)·10 ⁻⁵	(12÷15)·10 ⁻⁵	(10÷14)·10 ⁻⁵	(10÷15)·10 ⁻⁵
Водопоглощение за 24 ч, %	0,5—0,6	0,12—0,14	1,3—1,4	0,11—0,14
Удельное объемное электрическое сопро- тивление (при 20°С), Ом·см	(5÷20)·10 ¹⁴	(2÷8)·10 ¹⁴	(4÷9)·10 ¹²	10 ¹³ —110 ¹⁴
Тангенс угла диэлек- трических потерь (при 20°С) при 50 Гц . . .	0,01—0,02	—	0,4	—
Электрическая проч- ность (при 20°С), кВ/мм	25—30	31—37	15—18	—

Близки к полиуретанам по свойствам *полимочевины*, которые представляют собой полиамиды угольной кислоты и характеризуются содержанием группы —NH—CO—NH—. Основной метод получения полимочевин — ступенчатая полимеризация диизоцианатов с диаминами:



Полимеризация проводится в растворителе — этиловом спирте или хлорбензоле — при невысокой температуре, которая способствует получению линейных полимеров. Для завершения реакции температуру в конце процесса поднимают до 100—130°С. При более высокой температуре образуются пространственные неплавкие полимеры.

По сравнению с полиамидами и полиуретанами полимочевины имеют более высокую температуру плавления (~270°С), но бо-

лее низкую термостабильность. Линейные полимочевины растворяются в концентрированных минеральных и в некоторых безводных органических кислотах.

Применяются полимочевины для отделки тканей, в качестве загустителей кремнийорганических масел для получения теплоустойчивых консистентных смазок.

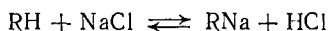
Глава XVI

ИОНИТЫ

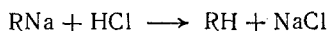
Ионитами или ионообменными материалами называются твердые* практически нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы на ионы с одноименным зарядом, находящиеся в растворе. Они представляют собой поливалентные соединения трехмерной структуры, состоящие из малоподвижного высокомолекулярного иона и подвижного иона противоположного заряда.

Иониты разделяются на *катиониты*, обменивающие катионы, и *аниониты*, обменивающие анионы. Известны амфотерные иониты (амфолиты), которые содержат кислотные и основные ионогенные группы и в зависимости от pH могут извлекать из растворов анионы или катионы.

Весьма распространенные катиониты, обменивающие водородный ион и поэтому называемые H-катионитами, действуют, например, на раствор хлористого натрия по схеме:

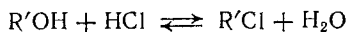


Происходит обессоливание раствора. Когда обменная способность катионита истощится, его «заряжают» воздействием серной или соляной кислоты по схеме:

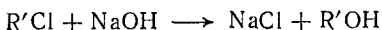


здесь R — остаток катионита.

Анионный обмен при воздействии на раствор OH-анионита происходит по уравнению (для удаления иона Cl):



«Зарядка» использованного OH-анионита заключается в воздействии на него раствора щелочи:



здесь R' — остаток анионита.

Основным показателем работоспособности ионита является его *обменная емкость*, характеризующаяся количеством извлеченных из раствора ионов, приходящихся на единицу массы или объема ионита.

* Жидкие иониты применяются редко.

Обменная емкость, называемая также *обменной способностью*, измеряется в статических и динамических условиях. Статическая обменная емкость характеризуется количеством ионов, извлекаемых ионитом до наступления равновесия ионита с раствором, а динамическая обменная емкость — количеством извлеченного в виде ионов материала из раствора до проскока этих ионов в фильтрат.

Обменная емкость ионитов выражается обычно в миллиграмм-эквивалентах извлеченного иона на 1 г воздушно-сухого ионита.

Обменная емкость ионитов зависит от ряда факторов, из которых основными являются активность ионообменных групп, капиллярность смол и условия ионообмена. В зависимости от температуры, концентрации растворов и других факторов рабочая обменная емкость* может значительно отличаться от обменной емкости, измеренной в стандартных условиях.

Важной характеристикой ионитов является их кислотность. Сильнокислотные катиониты характеризуются легкостью замещения водородного иона (КУ-1, МСФ). Слабокислотные катиониты с карбоксильными группами (КУ-2, КБ-4) малоактивны в кислых средах. Сильноосновные аниониты (АВ-16, АВ-17) хорошо диссоциируют в кислой, нейтральной и щелочной среде. Слабоосновные

аниониты содержат активные группы NH_2- , $\text{NH}-$ или $\text{N}-$ (ЭДЭ-10п). Они хорошо диссоциируют в кислых средах.

Иониты должны обладать достаточной механической прочностью и стойкостью к воздействию обрабатываемых растворов. Это достигается приданием ионитам трехмерной структуры, которая определяет возможность сильного набухания ионита, обеспечивающего его максимальную обменную емкость без быстрого разрушения.

Ионный обмен характеризуется следующими закономерностями:

- 1) обратимостью процесса и протеканием его в строго эквивалентных соотношениях;
- 2) применимостью к катионному обмену закона действующих масс (доказано экспериментально);
- 3) зависимостью интенсивности обмена от рН раствора, причем при повышении рН обменная способность катионитов увеличивается, а анионитов — уменьшается;
- 4) повышением ионообменной способности с увеличением заряда активных групп.

Катиониты получили широкое промышленное применение значительно раньше анионитов и поэтому изучены лучше. Однако до сих пор сущность ионного обмена не выяснена полностью. Все предложенные объяснения этого процесса можно разделить на три группы, отличающиеся основными положениями:

* Под рабочей обменной емкостью подразумевается обменная емкость в конкретных условиях.

1. Ионнообменный процесс является гетерогенной химической реакцией, протекающей на поверхности катионита, и подчиняется закону действующих масс.

2. Катионный обмен — процесс чисто адсорбционный, протекающий по изотерме адсорбции, причем катионы удерживаются электростатически.

3. Катионный процесс — реакция гетерогенно химическая, протекающая по всей толще зерен катионита и подчиняющаяся закону распределения ионов между двумя растворителями, из которых один жидкий — вода, а другой твердый — катионит.

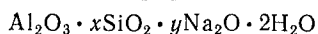
По внешним признакам процесс ионнообмена аналогичен процессу адсорбции и подчиняется многим его закономерностям.

КАТИОНИТЫ

Первыми ионитами, получившими практическое применение, были неорганические материалы. Из них особенно эффективными оказались алюмосиликаты типа глауконитов и пермутитов.

Глауконит — это естественный минерал примерного состава $(K, Na)_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot nSiO_2$.

Пермутиты — искусственные алюмосиликаты, состав которых можно приближенно выразить формулой:



Глауконит и пермутиты получили широкое применение, в основном для очистки воды, питающей паровые котлы.

Однако неорганические иониты вытесняются более эффективными и водостойкими органическими ионитами (например, сульфированными каменными углями и ионнообменными полимерами).

Продукты сульфирования других видов топлива (торфа и бурого угля) обладают достаточно высокой обменной способностью, но недостаточно стойки в условиях эксплуатации.

Наибольшую эффективность при высокой эксплуатационной стойкости имеют модифицированные синтетические смолы.

Высокая механическая прочность и водостойкость обычных отвержденных фенолоформальдегидных смол при наличии у них ионнообменной способности делает эти смолы высококачественными ионитами. Носителями ионнообменных свойств в фенолоформальдегидных смолах являются активные фенольные ОН-группы, однако степень активности этих групп невысока и для ее увеличения вводят сульфо- или карбоксильные группы.

По характеру активных групп катиониты можно разделить на полимеры, содержащие а) активные фенольные ОН-группы, б) активные карбоксильные СООН-группы, в) сульфогруппы в ядре и г) сульфогруппы в цепи. Встречаются также полимеры смешанного характера, содержащие два или три вида активных групп.

Введение сульфогрупп в синтетические полимеры может производиться: 1) сульфированием полимера, 2) поликонденсацией на основе сырья, в которое введены сульфогруппы, 3) поликонденсацией в присутствии сульфита или бисульфита натрия.

Так, для получения широко применяемого катионита ПФСК сначала получают *n*-фенолсульфокислоту, а затем ее конденсируют с формалином.

В реактор вводят равные по массе количества фенола и серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, нагревают смесь при 140 °С в течение 10 ч при периодическом перемешивании. Затем к смеси добавляют серную кислоту в количестве 10% от ранее взятого, перемешивают и нагревают еще 4 ч при той же температуре. Сульфированный продукт переливают в варочный аппарат и растворяют в воде во избежание бурной реакции с формальдегидом. Обычно берут 0,5 вес. ч. воды на 1 вес. ч. сульфопродукта.

По окончании растворения вводят формалин из расчета 1,1—1,2 моль формальдегида на 1 моль фенола. Процесс конденсации ведут при 70—80 °С, причем он протекает довольно бурно. Полученный гель подвергают в течение 4—5 ч созреванию, которое целесообразно проводить в специальном аппарате.

Твердый неплавкий и нерастворимый продукт измельчают до величины ореха и промывают водой для удаления свободной серной кислоты. Затем ионит сушат при 50—60 °С и подвергают окончательному измельчению и просеиванию.

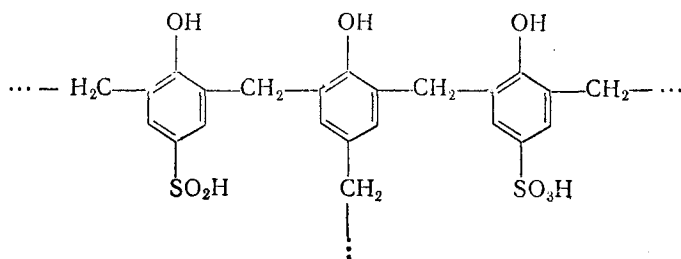
Готовый катионит ПФСК — черный или темно-бурый зернистый материал с величиной частиц 0,5—2,0 мм при насыпной плотности 760 кг/м³ и относительной плотности 1,0—1,2 г/см³. Обменная способность катионита в рабочих условиях 45 мг-экв.

При уменьшении количества формалина получается продукт с повышенной обменной способностью, но более низкой механической прочностью.

Для изготовления катионита ПФСК обычно применяется кислотостойкая аппаратура; в литературе имеются указания, что в обычной стальной аппаратуре можно получить смолы с такой же обменной способностью и механической прочностью, но требующие дополнительных кислотной и водной промывок (для удаления железа).

Катионит ОФСК получается конденсацией *o*-фенолсульфокислоты с формалином. Технологический процесс в основном аналогичен процессу получения ПФСК. Обменная способность катионита ОФСК несколько ниже, чем ПФСК.

В СССР из катионитов, образующихся в результате совместной поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты, фенола и формалина, широко известна смола КУ-1. Строение этой смолы может быть представлено схемой:



Около половины фенольных ядер не содержат сульфогрупп и образуют поперечные связи.

Катионит КУ-1 выпускается в виде черных зерен размером 0,3—2,0 мм. Активными являются сульфогруппы и гидроксильные группы. Сульфогруппы активны в кислой, нейтральной и щелочной среде, а гидроксильные — только в щелочной среде. Обменная динамическая емкость КУ-1 в среднем ~450 мг-экв/л. Катионит КУ-1 стоек к воздействию водных растворов, но недостаточно устойчив к щелочам и окислителям, особенно при высокой температуре.

Из зарубежных марок катионитов, аналогичных КУ-1 по свойствам и строению, известны немецкий вофатит Р и американский амберлит R-100.

В настоящее время известно много марок катионитов на основе как конденсационных, так и полимеризационных смол.

Полимеризационные катиониты получают двумя методами:

1) сополимеризацией веществ, содержащих ионогенные группы, с диолефинами;

2) введением ионогенных групп в полимер сетчатой структуры.

По первому методу в Советском Союзе вырабатываются иониты КМ, КМТ, БК-2 и другие, полученные совместной полимеризацией акриловой или метакриловой кислоты с «мостикообразующими» соединениями, например с дивинилом или дивинилбензолом.

Катионит КУ-2 выпускается в виде светло-желтых гранул размером 0,25—2 мм, получается при сополимеризации стирола и дивинилбензола с последующей обработкой набухшего сополимера хлорсульфоновой кислотой. КУ-2 является монофункциональным катионитом, так как в качестве активных групп содержит лишь сульфогруппы — SO_3H . Динамическая обменная емкость по раствору хлористого кальция ~750 мг-экв/л.

Катионит КУ-2 более химически стоек, чем КУ-1, и, кроме того, механически и термически прочнее.

В качестве жидких катионитов применяются растворы в органических растворителях алкилпроизводных фосфорной и карбоновых кислот.

АНИОНИТЫ

Аниониты начали применяться значительно позднее катионитов, но в настоящее время разработано уже много марок различных анионитов. Основными анионными группами являются аминогруппы, и поэтому аниониты получают обычно на основе ароматических и жирных аминов. Из слабоосновных анионитов наиболее широкое распространение получил анионит ЭДЭ-10п, а из сильноосновных — аниониты АВ-17 и АВ-16.

Анионит ЭДЭ-10п получают поликонденсацией полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином. Он содержит различные активные аминогруппы, степень диссоциации которых зависит от среды

раствора. Наряду с анионами он может поглощать из слабокислых растворов солей катионы, образуя с ними комплексные соединения. Анионит ЭДЭ-10п выпускают в виде гранул размером 0,25—1,5 мм, насыпная плотность 0,7 г/см³ для продукта с влажностью 15%.

Аниониты АВ-16 и АВ-17 выпускают в виде гранул размером 0,3—2,0 мм. Анионит АВ-17 получают аминированием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола; он содержит одноименные аминогруппы, активные в нейтральной и кислой среде. В щелочной среде анионит не действует.

Анионит АВ-16 получают конденсацией полиэтиленполиаминов, пиридина и эпихлоргидрина. Он содержит разноименные активные аминогруппы, и поэтому обменная емкость этого ионита в разных средах различна. По механической прочности и химической стойкости анионит АВ-16 уступает аниониту АВ-17.

Жидкие аниониты — растворы в органических растворителях первичных, вторичных и третичных аминов.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ

Синтетические иониты, несмотря на относительно короткий срок их применения, оказались весьма эффективными для ряда назначений.

1. Умягчение* и обессоливание воды, обычно с помощью Na-катионитов. Пропускание воды через Na-катионит может вызвать чрезмерное повышение ее щелочности. Для полного обессоливания воды необходима последовательная обработка ее H-катионитами и OH-анионитами.

Обессоленная вода по чистоте весьма близка к дистиллированной и заменяет ее для промышленных целей.

Умягченная вода применяется для питания паровых котлов, обработки и стирки тканей в текстильной промышленности, для промывки и приготовления эмульсий в химических производствах.

2. Извлечение ценных металлов из сточных вод. В сточных водах, вытекающих из лабораторий и фотокопировальных цехов, могут находиться соединения золота, платины, серебра и других ценных металлов. Извлечение их из сильноразбавленных растворов обычными химическими методами неэкономично, но соединения золота и платины хорошо поглощаются анионитами, а азотнокислое серебро — катионитами.

Регенерация ионитов после поглощения соединений благородных металлов затруднена, поэтому рекомендуется их сжигать и извлекать металлы из золы обычными методами.

Иониты применяются также в гидрометаллургии для разделения цветных металлов и их улавливания из сточных вод.

3. Извлечение фенола и пирогаллола из сточных вод. Фенол в большом количестве содержится в сточных водах коксобензолъ-

* Умягчением воды называется удаление из нее солей, придающих жесткость, т. е. солей Mg и Ca.

ной промышленности и промышленности искусственных смол, а флотореагент пирогаллол — в сточных водах обогатительных фабрик. Извлечение фенола и пирогаллола из этих вод может производиться фильтрованием через катиониты и аниониты.

4. Обессоливание диффузионного сока в производстве сахара. Обычная очистка диффузионного сока, полученного из сахарной свеклы, связана со значительной потерей сахара. Очистка диффузионного сока ионитами снижает потери сахара с 10—12 до 2—3%.

5. Извлечение органических кислот из сточных вод.

6. Извлечение, разделение и очистка аминокислот и витаминов.

Кроме того, иониты применяются в качестве катализаторов, для анализа и для ряда других назначений.

Устройство и эксплуатация ионообменных установок

Принцип работы ионитовых установок заключается в фильтровании раствора через неподвижный слой ионита.

Наиболее простым и распространенным типом ионитовой установки является вертикальный напорный ионитовый фильтр (рис. 76), представляющий собой

цилиндрический аппарат со сферическими крышкой и дном. В нижней части аппарата находится дренажная система, состоящая из коллектора и отходящих от него дырчатых дренажных трубок. На трубки насыпан слой гравия, предохраняющий мелкие частицы ионита от уноса водой, а на слой гравия — слой ионита толщиной около 150 мм. Иониты на основе синтетических смол значительно увеличиваются в объеме при разбухании в воде, и поэтому их загружают в разбухшем состоянии и для взрыхления через дренажную систему пропускают воду снизу вверх. Затем соответствующим раствором, протекающим сверху вниз, ионит регенерируют и промывают для удаления продуктов регенерации и избытка регенерирующего раствора. Раствор, подлежащий ионной очистке, подают сверху вниз; пройдя слой ионита и гравия, он удаляется через дренажную систему.

Кроме вертикальных напорных фильтров применяются горизонтальные напорные и открытые ионитовые фильтры.

В последнее время наряду с зернистыми ионитами применяют ионитовые мембраны — пластины, изготовленные на основе катионитов или анионитов. Ионитовые мембраны обладают полупроницаемостью, т. е. при действии электрического тока

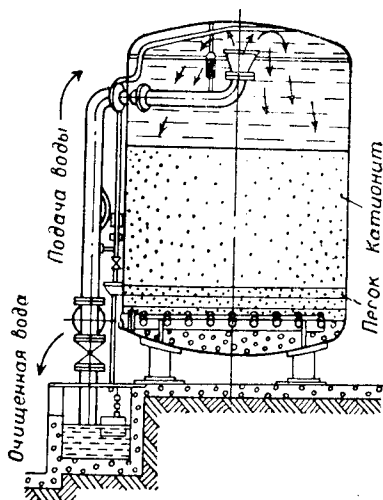


Рис. 76. Ионитовый фильтр.

пропускают ионы одного знака и задерживают противоположно заряженные ионы. Ионитовые мембраны изготовляют гомогенными и гетерогенными. Гомогенные мембраны представляют собой ионитовую смолу, сформированную в виде пластины, причем для механического укрепления мембраны армируют стеклотканью или другими тканями. Гетерогенные мембраны состоят из смеси ионитовой смолы и связующего термопласта.

Ионитовые мембраны применяются для обессоливания сильноконцентрированных растворов, например для опреснения морской воды, и в других процессах.

Глава XVII

ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

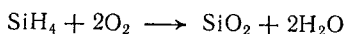
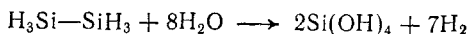
Многие элементарорганические полимеры, т. е. органические соединения, в основную цепь которых входят кремний, металлы и некоторые другие элементы, отличаются высокой теплостойкостью. Ценными техническими свойствами обладают, например, соединения, содержащие фосфор, титан и бор, однако до сих пор широко применяются лишь кремнийорганические полимерные материалы.

КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Промышленное производство кремнийорганических соединений началось в США в 1944 г. В СССР К. А. Андрианов и М. М. Коттон разработали в 1935—1939 гг. теоретические основы производства этих материалов. Большие работы по теоретическому исследованию кремнийорганических полимеров провел в Англии Киппинг, который, однако недооценил практические возможности применения силиконов.

Кремний подобно углероду образует обширный класс соединений с водородом (кремневодороды): силан SiH_4 , дисилан $\text{H}_3\text{Si—SiH}_3$ и трисилан $\text{H}_3\text{Si—SiH}_2\text{—SiH}_3$. Связь с водородными атомами у кремния слабее, чем у углерода.

Высшие кремневодороды вообще не получены, а низшие легко разлагаются водой и самовоспламеняются в присутствии кислорода:



Галогенсиланы разлагаются водой, хотя связь кремния с галогенами прочнее, чем с водородом.

Связь Si—Si менее прочна, чем связь C—C , а энергия связи кремния с углеродом почти равна энергии связи между углеродными атомами (58,6 ккал/моль).

Энергия связи кремния с химическими элементами (ккал/моль)

$\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv \dots$	42,5	$\equiv\text{Si}-\text{O}- \dots$	89
$\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv \dots$	57,6	$\equiv\text{Si}-\text{Cl} \dots$	85,8
$\equiv\text{Si}-\text{H} \dots$	75,0	$\equiv\text{Si}-\text{P} \dots$	143

Характерное отличие кремния от углерода проявляется в его отношении к окислению. Углерод и углеводороды образуют при глубоком окислении летучие продукты, а кремний дает прочные полимеры типа $(\text{SiO}_2)_n$.

Исключительно высокой прочностью обладает связь атомов кремния с кислородом, называемая силоксановой связью. Поэтому силоксановая группировка $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ придает кислородным соединениям кремния весьма высокую теплостойкость и термостабильность. Например, из силоксановых групп построен кварц, обладающий очень высокой механической, термической и химической прочностью. Линейные силоксановые молекулы могут достигать большой длины, а с удлинением силоксановой цепочки, как правило, повышаются и технические свойства соединения.

Основной недостаток соединений кремния — отсутствие эластичности. Комбинирование силоксановой цепочки с боковыми органическими радикалами приводит к образованию кремнийорганических соединений, сочетающих эластичность и легкость переработки органических веществ с теплостойкостью, термостабильностью и морозостойкостью неорганических материалов.

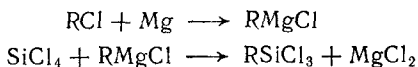
Кремний образует достаточно прочные связи с углеродом, алкилами и арилами, что и определяет большое разнообразие соединений кремния. Очень важной характеристикой соединений кремния является высокая подвижность гидроксильных групп, связанных с кремнием, благодаря чему они легко вступают в реакцию поликонденсации.

В настоящее время кремнийорганические полимеры получают 1) из алкил- и арилхлорсиланов; 2) алкил- и арилзамещенных эфиров ортокремневой кислоты; 3) эфиров ортокремневой кислоты.

Исходным сырьем для синтеза многих кремнийорганических соединений служит четыреххлористый кремний SiCl_4 , который получается преимущественно хлорированием ферросилиция.

Четыреххлористый кремний представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость с резким душиливым запахом, плотностью $1,48 \text{ г/см}^3$ (при 20°C), т. кип. $58,6^\circ$, т. пл. -70°C . На воздухе четыреххлористый кремний дымит вследствие гидролиза с образованием SiO_2 и HCl .

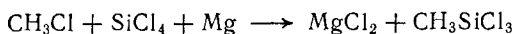
Алкил- и арилхлорсиланы могут получаться через магнийорганические соединения по следующей схеме:



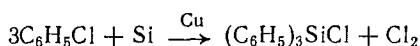
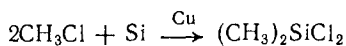
где R — алкил или арил.

Недостатки этого метода — двухстадийность процесса и применение в качестве растворителя огнеопасного эфира.

Применяется также одностадийный метод, предложенный К. А. Андриановым, по которому смесь хлоралкила и четыреххлористого кремния приливается к взвеси магниевой стружки в бензоле:



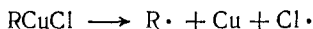
Для получения замещенных хлорсиланов значительно рентабельнее метод непосредственного воздействия при повышенной температуре хлоралкилов и хлорариллов на кремне-медный сплав:



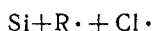
Каталитическая роль меди не вполне выяснена; вероятно, образуется промежуточное соединение — алкилмедьхлорид



затем происходит диссоциация алкилмедьхлорида с образованием свободных радикалов:

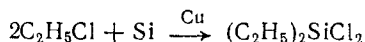


Свободные радикалы взаимодействуют с кремнием:

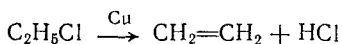


Свободные валентности насыщаются органическими радикалами, хлором или водородом.

Катализируя основной процесс получения определенного силана, медь в то же время способствует разложению хлоралкила с образованием побочных силанов. Например, при получении диэтилдихлорсилана наряду с основной реакцией



происходит каталитическое разложение хлористого этила:



Образовавшийся хлористый водород направляет реакцию в сторону образования этилтрихлорсилана и этилдихлорсилана.

Контактная кремнемедная масса в зависимости от типа контактного аппарата представляет собой кусочки размером 10–15 мм или порошок.

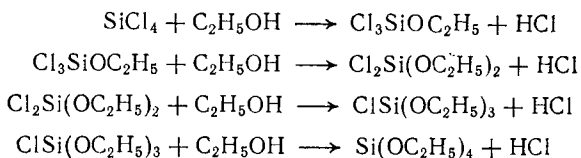
Взаимодействие хлоралкилов с кремнием проводится при 270–280 °С, а реакция хлорариллов с кремнием — при 400–450 °С (вследствие различной подвижности хлора при алкилах и арилах).

В результате реакции образуется смесь моно-, ди- и триалкил(или арил)хлорсиланов.

Разделение органохлорсиланов различной степени замещения производится на ректификационных колоннах с большим числом тарелок.

Большинство алкил- и арилхлорсиланов — жидкости с резким запахом, объясняющимся образованием хлористого водорода при воздействии атмосферной влаги.

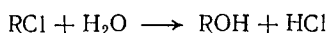
Основным способом получения эфиров ортокремневой кислоты является взаимодействие четыреххлористого кремния со спиртами и фенолами, например с этиловым спиртом. При этом образуется смесь эфиров по схеме:



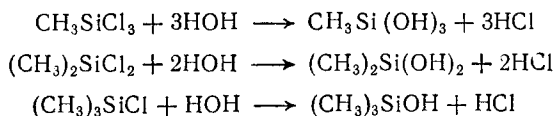
Получение кремнийорганических полимеров

Основной способ получения полимерных кремнийорганических соединений — поликонденсация силанолов, которые образуются при гидролизе органохлорсиланов и замещенных эфиров кремневой кислоты.

Алкил- и арилхлорсиланы гидролизуются весьма энергично, причем скорость гидролиза уменьшается с увеличением числа и молекулярного веса органических радикалов, соединенных с атомом кремния. Скорость и степень гидролиза зависят от количества воды и присутствия катализатора. Гидролиз протекает по уравнению:

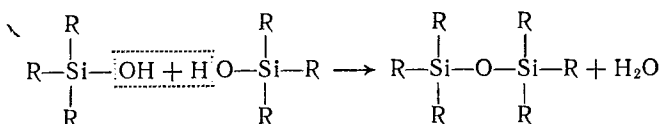


При гидролизе образуются силанолы, силандиолы и силантриолы:



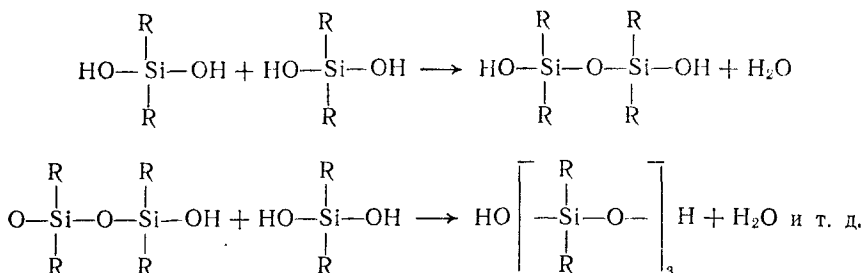
Реакция гидролиза алкилхлорсиланов слабо эндотермична, но вследствие значительной экзотермичности гидратации выделяющегося хлористого водорода процесс гидролиза в целом протекает со значительным тепловыделением и обычно требует охлаждения.

Образовавшиеся силанолы весьма энергично вступают в реакцию поликонденсации, причем выделяющаяся соляная кислота является сильным катализатором. Поликонденсация проходит ступенчато и приводит к образованию силоксановых полимеров:

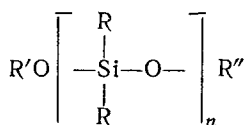


Характер полимеров определяется в основном функциональностью силанолов. Монофункциональные силанолы, соединяясь в

димеры, лишаются активности и не способны к образованию полимеров. Бифункциональные соединения — диалкилдисиландиолы — могут образовывать полимеры по схеме:

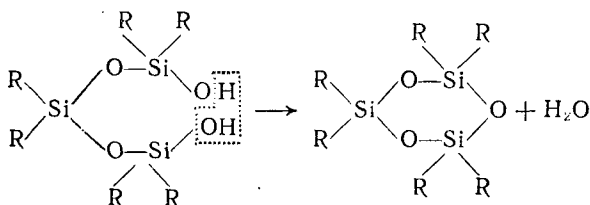


Общая формула полимера:



где R' и R'' — концевые группы, обрывающие рост молекулы, например радикалы монофункциональных силанов $-\text{R}_3\text{SiOH}$.

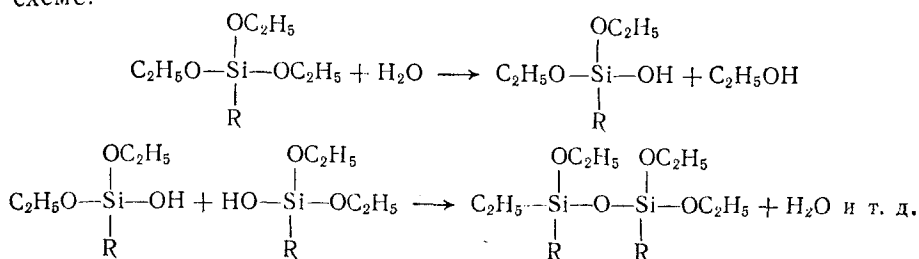
Наряду с линейными полимерами, вследствие значительной гибкости силоксановой цепи, образуются циклические соединения:



При обычной температуре линейные полимеры более устойчивы, но при повышении температуры они могут переходить в низкомолекулярные летучие циклические соединения. Сравнительная устойчивость линейной и циклической структур зависит также от катализатора и количества воды. Кислые катализаторы и недостаток воды сдвигают равновесие в сторону образования линейных структур.

Гидролиз алкилзамещенных эфиров кремневой кислоты проходит менее энергично, чем гидролиз алкилхлорсиланов. Скорость и полнота гидролиза зависят не только от тех же факторов (количества и молекулярного веса групп, непосредственно связанных с атомом кремния), но и от природы эфирной группы — первичные группы гидролизуются наиболее легко.

Конденсация и поликонденсация в данном случае проходят по схеме:



Следовательно, сущность процесса заключается в гидролизе эфирной группы с отщеплением молекулы спирта. Образовавшаяся концевая гидроксильная группа конденсируется с гидроксильной группой другой гидролизованной молекулы. Снова следует гидролиз концевой эфирной группы, и так далее до образования полимера. Длина цепи возрастает с количеством взятой воды, и зависимость степени поликонденсации от количества взятой воды характеризуется следующей формулой, предложенной К. А. Андриановым:

$$A = \frac{n}{n - m}$$

где A — степень поликонденсации; n — число молей замещенного эфира; m — число молей воды.

Смолы, получаемые на основе бифункциональных соединений, термопластичны. Применение трифункциональных исходных веществ приводит к образованию неплавких и нерастворимых пространственных полимеров.

Процесс гидролиза силанов проводится в гидролизере, который представляет собой цилиндрический эмалированный аппарат, соединенный с атмосферой через поглотительную колонну, с мешалкой и охлаждающей рубашкой. В гидролизер сначала вводят органический растворитель и воду, а затем постепенно силаны. Выделяющийся при гидролизе силанов хлористый водород улавливается поглотительной колонной.

Гидролиз проводится при охлаждении путем подачи холодной воды в рубашку гидролизера. По окончании гидролиза отстаивают и отделяют нижний, водный слой, отгоняют растворитель и силаны сливают в реактор, снабженный мешалкой, рубашкой, холодильником и барботером. Поликонденсацию ведут при повышенной температуре и продувке воздухом. Для приготовления лака полученную смолу растворяют обычно в толуоле.

Кремнийорганические пресс-материалы. Лаки

Изготовление стеклотекстолита на основе кремнийорганических соединений аналогично производству стеклотекстолита на основе фенолоформальдегидных смол. В качестве связующего обычно

применяют полиметил- и полифенилсилоксановые смолы, а в качестве наполнителя — стеклоткань. Ткань пропитывают и сушат на пропиточно-сушильных машинах обычного типа, затем раскраивают, собирают в пакеты и прессуют.

Изготавливают также кремнийорганические пресс-материалы типа волокнита со стекловолокнистым и асбестовым наполнителем. Технология их изготовления в основном аналогична изготовлению волокнита на фенолоформальдегидной основе.

Кремнийорганический стеклотекстолит и стекловолокнит применяются главным образом для прессования электроизоляционных изделий.

Пресс-изделия обладают высокой термостабильностью и теплостойкостью, большой механической прочностью и водостойкостью, обусловленной гидрофобностью полисилоксанов. Прессование полисилоксановых пресс-композиций производится аналогично прессованию фенопластов.

Полисилоксановые смолы стойки к воздействию неорганических кислот (за исключением крепкой серной и азотной) и многих органических растворителей, что определяет возможность использования их для защиты от коррозии. Лаковые покрытия на основе полисилоксановых смол применяются в устройствах, работающих при повышенной температуре, например электрических печей, дымовых труб, камер сгорания и т. д.

В СССР выпускаются кремнийорганические лаки электроизоляционного назначения марок ЭФ и К.

Лаки ЭФ представляют собой растворы в органических растворителях полиэтилфенилсилоксановых смол с различным содержанием этильных и фенильных групп. В качестве растворителя чаще всего применяется толуол. Лак ЭФ-1 используется для некоторых специальных покрытий; лак ЭФ-3 применяется для пропитки обмотки электрических машин и для изготовления теплостойких замазок, а лак ЭФ-5 — для клейки миканита, стекломиканита, изготовления покровных и пропиточных эмалей и липкой ленты.

Нзмер лака ЭФ указывает состав смолы: чем выше номер, тем больше содержится этильных и меньше фенильных групп. Электрическая прочность лаковой пленки в исходном состоянии не менее 50 кВ/мм, при 200 °С — не менее 25 кВ/мм и после выдержки в воде в течение 24 ч — также не менее 25 кВ/мм.

Лаки К представляют собой растворы полиметилфенилсилоксановых смол в толуоле и других органических растворителях.

Электрическая прочность лаков К аналогична прочности лаков ЭФ, но теплостойкость их выше. Лак К-41, например, применяется для изготовления намоточных изделий, стеклотекстолита и магнитных клиньев электрических машин. Лаки К других номеров используются для изготовления покровных эмалей, намоточных изделий для пропитки и подклейки. Компаунд К-43 применяется для пропитки обмоток электрических машин, работающих при температурах до 180 °С.

Жидкие силиконы

Жидкие кремнийорганические соединения, или силиконы, получают гидролизом алкилхлорсиланов или замещенных эфиров ортокремневой кислоты. Широкое применение нашли, в частности, жидкие производные метил-, этил- и фенилсилоксанов.

Жидкие силиконы — низкомолекулярные соединения, состоящие в основном из дисилоксанов, применяются в качестве смазок. Кремнийорганические жидкости совершенно не воздействуют на металлы даже при нагревании до 150 °С в течение нескольких недель (в присутствии воздуха) и мало изменяют свою вязкость при разных температурах. При добавлении загустителей, например стеарата лития, кремнийорганические смазки могут работать в температурных пределах от —50 до +160 °С. Следует отметить, что полная инертность жидких силоксанов мешает смачиванию ими металлов и препятствует применению их в качестве антикоррозионных смазок и для смазки вращающихся стальных валов. Повышение смачиваемости достигается добавкой поверхностно-активных веществ. В некоторых случаях целесообразно добавлять в силоксановые смазочные композиции минеральные масла. В настоящее время жидкие и консистентные смазки, представляющие собой композиции на основе жидких полисилоксанов, широко применяются в технике.

Малоизменяющаяся вязкость и низкая температура застывания определили применение кремнийорганических жидкостей в качестве гидравлических — для передачи давления, а также в буферных системах.

Пропитка полисилоксановыми жидкостями хлопчатобумажных, шелковых, стеклянных и других тканей значительно повышает их гидрофобность.

В зависимости от вида гидрофобизируемого материала применяются хлорсиланы и другие кремнийорганические соединения. Стекло, керамика и фарфор обрабатываются хлорсиланами в паровой фазе, а хлопчатобумажные ткани и бумага — растворами или водными эмульсиями кремнийорганических соединений. После обработки ткани в паровой или жидкой фазе ее прогревают при 115—120 °С.

В строительстве широко применяются гидрофобизирующие жидкости ГКЖ, которые представляют собой водные эмульсии или растворы кремнийорганических соединений в органических растворителях.

Гидрофобизация особенно эффективна для борьбы с обледенением деталей самолетов.

Кроме того, жидкие силиконы часто применяются в качестве жидких диэлектриков, теплоносителей, антивспенивателей и т. д.

Кремнийорганические каучуки

Кремнекаучуки получают на основе диметилдихлорсилана или диалкилзамещенного эфира ортокремневой кислоты. Эти материалы подвергают тщательной очистке (так как наличие примесей может

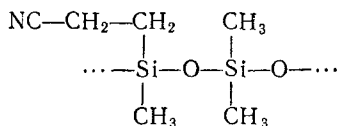
привести к получению совершенно иных продуктов) и гидролизуют. Продукты гидролиза обрабатывают реагентами, которые сохраняют линейную структуру и удлиняют цепи кремнийорганического соединения.

Затем добавляют катализаторы, которые способствуют разрыву небольшого числа силоксановых связей и сшивке цепи, образуя характерную для резины разветвленную структуру. Для повышения механических свойств добавляют наполнители, например двуокись титана, белую сажу и др.

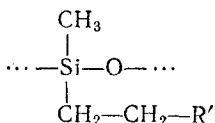
Кремнийорганические эластомеры перерабатываются в изделия вальцеванием, каландрованием и другими методами, характерными для обычного каучука.

Кремнекаучуки по свойствам напоминают обычную резину, но отличаются от нее повышенной тепло- и морозостойкостью. Они могут работать в пределах от -50 до $+250$ °С.

В последние годы получены новые виды кремнийорганических соединений, например высокопрочные нитрилсиликоновые каучуки общей формулы



и фторсиликоновые термостойкие каучуки



где R' — фторсодержащая группа CF₃, C₂F₅ и др.

Свойства и применение полисилоксанов

Свойства полисилоксанов определяются функциональностью исходных соединений, количеством углеводородных радикалов, приходящихся на один атом кремния, величиной и природой органического радикала, а также условиями процесса поликонденсации.

Уменьшением отношения R:Si и размеров радикала увеличивают жесткость полимера.

Смолы, получаемые на основе бифункциональных соединений, термопластичны. Применение трифункциональных исходных веществ приводит к образованию пространственных полимеров — неплавких и нерастворимых. Термореактивные смолы получают обычно на основе метилсилоксанов, например гидролизом метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана. Отношение R:Si для получения термореактивных смол должно быть менее двух. При этом получают твердые, очень хрупкие смолы. Повышение соотношения R:Si снижает хрупкость смолы, но повышает температуру и

длительность отверждения. Изменяя соотношение три- и бифункциональных силанов, например метилтрихлорсилана и диметилхлорсилана, можно регулировать сшивку цепей и получать продукт с заданной терморективнойностью. Это достигается также окислением продуктов поликонденсации воздухом или перекисью.

Свойства полиэтилсилоксанов в значительной степени аналогичны свойствам полиметилсилоксанов, но полиэтилсилоксаны обладают большей мягкостью и гибкостью, а также труднее отверждаются. Для получения терморективных смол соотношение $R:Si$ должно быть уменьшено сравнительно с метилсилоксанами. Оптимальное число этильных групп на один атом кремния 0,5—1,5 (по данным К. А. Андрианова).

При отношении $R:Si < 0,5$ получаются смолы с чрезмерной терморективнойностью. Они теряют растворимость на ранних стадиях конденсации и обладают большой усадкой, приводящей к растрескиванию. При отношении $R:Si$ близком к 1 получаются смолы с хорошей адгезией и гибкостью, а при $R:Si \approx 2$ — эластомеры.

Полиарилсилоксановые смолы резко отличаются по свойствам от полиалкилсилоксановых полимеров. Введение арильных групп повышает теплостойкость смол, увеличивая в то же время их хрупкость. Например, полифенилсилоксановые смолы устойчивы даже при 500—600 °С. Комбинируя алкильные и арильные радикалы в полисилоксановых смолах, можно в широких пределах варьировать свойства силиконов. Однако непосредственное смешение готовых смол не всегда возможно из-за плохой совместимости. Смешанные полисилоксановые смолы получают поэтому введением алкильных и арильных радикалов в исходные силаны или же совместным гидролизом и поликонденсацией алкил- и арилхлорсилоксанов. Полиалкиларилсилоксановые смолы по механическим свойствам и твердости могут превосходить полученные в отдельности полиарил- и полиалкилсилоксаны.

Высокая эластичность и прочность наблюдается у смешанных полисилоксанов при отношении $R:Si$ близком к 1,5.

Силоксановые смолы применяются большей частью для электроизоляции силовых установок. Обычная электроизоляция с органическим связующим выдерживает температуру не выше 130 °С. Высокая теплостойкость и термостабильность силиконовых смол допускает применение их при температуре до 180 °С, что позволяет снизить габариты и вес электродвигателей, сварочных умформеров, трансформаторов и других силовых установок. Это дает большую экономию материала и имеет огромное значение для уменьшения веса электрических установок на транспорте. Возможность термических перегрузок при обычной электроизоляции часто заставляет применять для электроустановок моторы повышенной по сравнению с рабочей мощности, что снижает $\cos \phi$. Полисилоксановая электроизоляция не портится от термической перегрузки, так как даже при превышении температуры разложения полисилоксанов образуется двуокись кремния, являющаяся хорошим электроизолятором.

Кремнийорганические смолы можно модифицировать другими конденсационными смолами. Такие смолы обычно получают совместной конденсацией кремнийорганических исходных соединений с фенолоформальдегидными, анилиноформальдегидными и другими смолами. Кремнийорганические смолы могут совмещаться и с полимеризационными, например с полиакриловыми.

Свойства кремнийорганического пресс-материала с асбестовым наполнителем К-41-5

Плотность, г/см ³	1,9
Прочность при изгибе, кгс/см ²	500
Изгиб при 200 °С при испытании по Мартенсу, мм	4
Ударная вязкость, кгс · см/см ²	18
Водопоглощение за 24 ч, %	0,25
Удельное поверхностное электрическое сопротивление после пребывания в течение 24 ч в условиях 95±5% относительной влажности, Ом	1 · 10 ⁹
Удельное объемное электрическое сопротивление в тех же условиях, Ом · см	1 · 10 ¹⁰
Электрическая прочность, кВ/мм	2
Усадка, %	1
Текущесть по Рашигу, мм	140

Рекомендуемый режим прессования и термообработки:

Температура пресс-формы, °С	190—200
Удельное давление, кгс/см ²	450
Выдержка на 1 мм толщины, мин	2—7
Время термообработки при 200 °С, ч	8—12

Свойства кремнийорганического стеклотекстолита

Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	1000—1100
при изгибе	1050—1750
при сжатии	2450—2800
Водопоглощение за 24 ч, %	0,3—0,7
Электрическая прочность, кВ/мм	10—12

Недостатками всех кремнийорганических соединений являются невысокие адгезия и когезия, определяемые малой величиной сил межмолекулярного взаимодействия. Для устранения этих недостатков предложены различные методы. Так, рекомендуется вводить в кремнийорганические мономеры полярные группы, повышающие силы межмолекулярного воздействия, а также модифицировать кремнийорганические смолы соответствующими органическими соединениями. Присоединение к кремнийорганическим соединениям алкидных и эпоксидных групп повышает адгезионные свойства силиконов.

Большой интерес представляют синтезированные кремнийметаллорганические соединения, образующие новый класс материалов с повышенной теплостойкостью.

ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПЛАСТМАССЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Глава XVIII

ЦЕЛЛЮЛОЗА

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Целлюлоза — главная составная часть хлопка, древесины и многих растительных материалов — имеет волокнистое строение. Состав и строение целлюлозы весьма сложны.

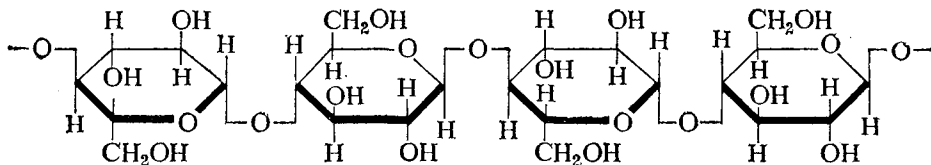
На основании множества экспериментальных работ и теоретических исследований можно считать твердо установленными следующие основные положения.

1. Целлюлоза представляет собой высокомолекулярное соединение (полисахарид), состав которого выражается формулой $(C_6H_{10}O_5)_x$, где x — степень полимеризации, доходящая до 10 000—15 000. Молекулярный вес целлюлозы соответственно достигает 2 000 000, а для высокопрочных волокон льна и рами даже 5 000 000. Однако степень полимеризации весьма различна для разных препаратов целлюлозы.

2. Элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является ангидроглюкоза, имеющая циклическое строение.

3. Элементарное звено целлюлозной молекулы содержит три гидроксильные группы — одну первичную и две вторичные. Наличие гидроксильных групп придает целлюлозе спиртовый характер — способность к образованию сложных и простых эфиров.

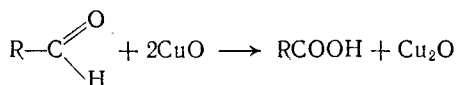
Согласно современным представлениям формула целлюлозы:



На конце цепи находится альдегидная группа, обладающая восстановительным действием. Поэтому чем короче отдельные цепочки, тем сильнее восстановительное действие целлюлозы. Следовательно,

о длине цепей целлюлозы можно судить по ее восстановительной способности. В свою очередь уменьшение длины цепи вызывает снижение механической прочности и повышение растворимости, а также более легкое набухание целлюлозы и ее производных. Восстановительная способность целлюлозы определяется условным показателем — медным числом.

Медное число — число граммов меди, осажденное в виде Cu_2O ста граммами целлюлозы из фелинговой жидкости*; определяется окислением концевой альдегидной группы в карбоксильную при восстановлении окиси меди (II) в окись меди (I):



где R — целлюлозная цепь.

Строение целлюлозы определяет ее химические и физические свойства. Наличие трех гидроксильных групп обуславливает возможность получения эфиров и алкогелятов целлюлозы, а нагревание целлюлозы с кислотами вызывает ее гидролиз с образованием в конечном счете целлобиозы и *d*-глюкозы. Альдегидные и гидроксильные группы целлюлозы сравнительно легко окисляются.

Целлюлоза нерастворима в органических растворителях и воде, но набухает в воде, растворяется в аммиачном растворе окиси меди (реактив Швейцера), четвертичных аммониевых основаниях и в концентрированных растворах некоторых солей, например хлористого цинка.

Весьма важной характеристикой целлюлозных растворов является их вязкость, называемая (для краткости) вязкостью целлюлозы и зависящая от степени деструкции целлюлозной цепи. Чем больше вязкость целлюлозы, тем длиннее цепи, тем выше механические свойства целлюлозы и ее производных. Следовательно, для получения материалов с повышенной механической прочностью нужно брать целлюлозу с большей вязкостью; если же требуется легкость растворения и пластификации, то пользуются низковязкой целлюлозой.

При воздействии на целлюлозу водно-щелочных растворов разных концентраций наиболее деструктированная часть ее растворяется. Наибольшей растворяющей способностью обладает 12%-ный раствор щелочи, но обычно для характеристики целлюлозы определяют содержание в ней α -целлюлозы, т. е. части целлюлозы, нерастворимой при 20°C и в 17,5%-ном растворе NaOH.

Однако щелочные растворы, не растворяя α -целлюлозы, вызывают ее набухание и укорачивание волокна примерно на 20—25%; на столько же волокно утолщается и повышает свою прочность при растяжении.

* Фелингова жидкость получается растворением в воде медного купороса, виннокислого калия-натрия и едкого натра.

Продукт обработки целлюлозы щелочными растворами называют часто *щелочной целлюлозой* (алкалицеллюлозой), а сам процесс обработки — *мерсеризацией*.

Важнейшим свойством щелочной целлюлозы является ее повышенная (по сравнению с исходной целлюлозой) реакционная способность, поэтому щелочная обработка нередко применяется для активации целлюлозы.

Основным сырьем для целлюлозы являются хлопок и древесина.

Волокна хлопка имеют различную длину. Снятый хлопок с длиной волокна 25—40 мм (длинноволокнистый) применяется для изготовления хлопчатобумажных тканей. Короткие волокна — хлопковый пух (линтер или линт) — частично потребляются текстильной промышленностью для получения ваты и угарного прядения, а еще более короткие используются для химической переработки и в качестве волокнистых наполнителей. Хлопковый подпушек (делинт) — самые короткие волокна на семенах хлопчатника — также находят применение в химической промышленности. С 1 т семян хлопка снимают до 100 кг хлопкового пуха и около 50 кг подпушка. Волокна сухого хлопка винтообразно закручены вокруг оси и состоят из отдельных клеток, имеющих центральный канал и покрытых тончайшим слоем воска, затрудняющим смачивание волокна. При набухании волокна выпрямляются, стенки утолщаются, а канал соответственно сужается.

СПУТНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Основными спутниками целлюлозы в природных растительных материалах являются *лигнин*, *гемицеллюлозы*, *пектиновые вещества* и *смолы* (камеди). Лигнин представляет собой ту часть древесины, которая не растворяется в 72%-ной серной и в 40—42%-ной соляной кислотах. Это аморфное неплавкое и нерастворимое вещество, относимое в настоящее время к высокомолекулярным соединениям. Строение лигнина до сих пор в достаточной степени еще не выяснено, но установлено наличие в нем многих функциональных групп, из которых важнейшими являются метоксильные группы $\text{CH}_3\text{O}-$, образующие метильные спирт при сухой перегонке древесины, альдегидные, гидроксильные и диоксиметиленовые $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, которые при кипячении с кислотами отщепляются в виде CH_2O . Основными структурными элементами лигнина являются производные фенилпропана.

Лигнин способен конденсироваться с фенолом, давая фенололигнинную смолу ФЛ. Растворы щелочей и бисульфита кальция разлагают лигнин, переводя его в водорастворимые вещества. Этими реакциями обычно пользуются для отделения лигнина от целлюлозы с целью очистки последней от примесей.

Гемицеллюлозы представляют собой смесь более низкомолекулярных полисахаридов, растворимых в 17,5%-ной щелочи. Основную часть гемицеллюлозы составляют пентозаны $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_x$ и гексозаны $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$. Гексозаны отличаются от обычной целлюлозы расположением гидроксильных групп в мономерной частице $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Пектиновые вещества — смесь сложных высокомолекулярных соединений. Они представляют собой производные пектиновой кислоты.

ПОДГОТОВКА ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для переработки хлопкового пуха необходимо провести операции трепки, бучения, отбелки, промывки и сушки.

1. Трепка, или рыхление хлопка, служит для отделения механических примесей, а также для разрыхления волокон, что облегчает в дальнейшем пропитку волокна реакционной смесью. Операция трепки проводится на кордочесальных машинах, волчках, концевальных машинах и др.

2. Цель бучения — разложение примесей целлюлозы и перевод их действием горячего раствора щелочи в водорастворимые соединения.

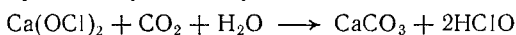
Разрыхленный хлопок загружают в стальной бучильный котел и обрабатывают разбавленным раствором едкого натра с примесью канифольного мыла при температуре выше 100 °С и давлении 3—5 кгс/см². Условия бучения на разных заводах различны. Концентрация щелочного раствора колеблется от одного до десятих долей процента, температура около 130 °С. Конструкции бучильных котлов также различны. Обычно это цилиндрический чан с ложным днищем. Горячий раствор щелочи, пройдя хлопок, стекает через ложное днище и с помощью насоса снова рециркулирует через котел.

Во избежание окисления целлюлозы бучение проводят без доступа воздуха; для этого котел заполняется щелочью. В результате бучения хлопок темнеет, окрашивается продуктами разложения целлюлозы и поэтому нуждается в отбелке.

3. Для отбелки целлюлозных материалов обычно применяется хлорная известь или гипохлорит натрия.

Хлопок загружается в деревянный или стальной отбельный чан, футерованный кислотоупорными керамиковыми плитками, свинцом или кислотоупорной сталью. Отдельно приготовленный раствор белильной извести (концентрацией 0,2—0,25% активного хлора) в распыленном виде орошает хлопок и возвращается в чан циркуляционным насосом.

При свободном доступе воздуха в открытый чан двуокись углерода вытесняет свободную хлорноватистую кислоту



которая разлагается с выделением свободного кислорода и хлора, обладающих отбеливающими свойствами.

Отработанный раствор белильной извести в конце отбелки спускают и в течение 20—30 мин действуют на него 0,5%-ной H₂SO₄ для разложения остатков хлорной извести и нейтрализации остатков щелочи. Затем хлопок промывают водой, отжимают на мокром волчке и сушат.

Недостаток хлорной извести — плохая растворимость в воде; нерастворившиеся же кусочки могут вызвать сильное местное окисление целлюлозы. Поэтому удобнее применять хорошо растворимые в воде перекись водорода и гипохлорит натрия NaClO. Отбелка гипохлоритом натрия производится аналогично отбелке белильной известью.

4. Промывка отбеленного хлопкового пуха проводится умягченной водой, вначале горячей (несколько раз), затем холодной. Режим промывки на разных заводах различный; применяют, например, три промывки горячей водой и затем одну — холодной.

5. Сушка хлопкового пуха может производиться в сушилках разного типа, например в ленточных и аэрофонтанных, которые в данном случае являются наиболее производительными и удобными.

Если целлюлоза подвергается после сушки длительному хранению или транспортировке, то она высушивается до влажности ~8%. Дальнейшая сушка нецелесообразна, так как при хранении на воздухе целлюлоза становится влажной. Целлюлозные материалы с влажностью ~8% называются воздушно-сухими.

Древесина состоит из клеток различной формы, а последние — из волокон, которые отличаются от хлопка отсутствием внутренних каналов, это затрудняет химическую переработку древесной целлюлозы.

Древесная целлюлоза производится сульфитным, натронным и сульфатным способами. Наиболее распространенный сульфитный способ заключается в следующем.

Древесная щепка обрабатывается в больших котлах водным раствором бисульфита кальция, содержащим 1,5—2,5% связанной и 3—6% свободной двуокиси серы. Варка проводится 10—15 ч при 125—150 °С под давлением 4—6 кгс/см². Цель варки — перевод лигнина и других примесей в водорастворимые соединения. Лигнин образует с сернистой кислотой сульфоновые кислоты, которые затем переходят в водорастворимые соли кальция. Прочие примеси гидролизуются до низших поли- и моносахаридов.

Однако гемицеллюлозы и смолистые примеси гидролизуются лишь частично; значительное же количество их остается в целлюлозной массе. Водный раствор продуктов разложения примесей, известный под названием сульфитных щелоков,

является основным отходом целлюлозного производства и используется в основном для получения этилового спирта путем сбраживания содержащихся в них сахаров. Отделенная от примесей и промытая водой целлюлозная масса подвергается отбелке хлорной известью. После промывки водой происходит отливка целлюлозных листов на пап-машинах или бумагоделательных машинах. Целлюлозные листы высушиваются на стальных цилиндрах, обогреваемых изнутри паром.

Выход целлюлозы ~ 50% от массы древесины; остальное количество переходит в сульфитные щелока.

В последнее время для получения высококачественной целлюлозы отбелку производят хлоритом натрия NaClO_2 , причем в процессе отбелки уменьшается деструкция целлюлозы и достигается максимальная очистка от лигнина.

Для получения целлюлозы из материалов с повышенным содержанием примесей часто пользуются натронным способом. Он заключается в обработке древесины 6—8%-ным раствором NaOH при 150—180 °С в течение 6 ч под давлением 6—8 кгс/см². Лигнин при этом растворяется с разложением, гемицеллюлозы гидролизуются, смолы растворяются в виде натриевых солей смоляных кислот, а жиры омыляются.

Сульфатный способ отличается от натронного тем, что потери щелочи возмещаются добавкой сульфата натрия.

Древесная целлюлоза выпускается в виде листов толщиной ~ 1 мм. Она содержит гораздо больше примесей и более деструктивирована, чем хлопковая целлюлоза.

*Средний состав древесной (сульфитной)
целлюлозы (в %)*

α-Целлюлоза	86,0—90,0
Гемицеллюлоза	11,0—13,0
Лигнин	0,5—0,6
Смола	0,9—1,3
Зола	0,2—0,5

Для производства нитрата целлюлозы и других эфиров целлюлозы требуется более чистое сырье. Древесная целлюлоза может применяться для этих целей лишь после дополнительной очистки холодным или горячим способом. По первому способу отбеленную целлюлозу обрабатывают 4—10%-ным раствором едкого натра при 20 °С, по второму обработку ведут 1%-ным раствором при 95—100 °С. Содержание гемицеллюлозы при очистке снижается до 2—8% и состав целлюлозы тогда следующий (в %):

α-Целлюлоза	92,0—98,0
Гемицеллюлоза	2,0—8,0
Лигнин	0,3
Смола и жиры	0,06—0,2

Глава XIX

ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Широкое промышленное применение имеют нитраты и ацетаты целлюлозы.

Кроме них получены эфиры других кислот: муравьиной (формат целлюлозы), масляной (бутират целлюлозы), стеариновой (стеарат целлюлозы) и др. Однако из-за низких технических свойств и дороговизны они не применяются в промышленности.

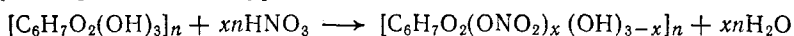
Смешанные сложные эфиры целлюлозы отличаются тем, что гидроксилы целлюлозы замещены различными кислотными остатками. Они получают попеременным или одновременным воздействием на целлюлозу различных этерифицирующих агентов.

Нитрат целлюлозы

Нитратом целлюлозы или нитроцеллюлозой называются эфиры целлюлозы и азотной кислоты*.

Полученная впервые в 1832 г. нитроцеллюлоза быстро получила промышленное применение благодаря сравнительной простоте и дешевизне производства, а также ряду ценных технических свойств: хорошей растворимости во многих органических растворителях, стойкости к воздействию воды и разбавленных кислот. Нитроцеллюлоза была применена для производства целлулоида, лаков, кино- и фотопленки, искусственного шелка и других материалов. Способность мгновенно разлагаться с образованием большого количества газов послужила основой для применения нитроцеллюлозы в качестве взрывчатого вещества.

Процесс нитрования целлюлозы — это процесс этерификации, который протекает по уравнению:



Так как образование сложных эфиров является процессом равновесным и обратимым, то количество присоединившихся к целлюлозе нитрогрупп, т. е. степень замещения**, зависит от содержания воды в этерифицирующей смеси. Процесс нитрования протекает интенсивно в присутствии H_2SO_4 , H_3PO_4 и других веществ, способствующих набуханию целлюлозы и связывающих выделяющуюся в результате реакции воду. Содержание азота в тринитроцеллюлозе составляет 14,14%. В промышленности получают несколько типов нитроцеллюлозы, отличающихся по содержанию азота и, вследствие этого, своими свойствами и областями применения. Нитроцеллюлоза, содержащая 13,5% азота, называется пироксилином и используется для получения взрывчатых веществ, а с содержанием 10,2—12,6% азота — коллоксилином и предназначается для производства целлулоида, фотопленки, лаков и искусственной кожи.

Свойства нитроцеллюлозы

Волокнистое строение целлюлозы не нарушается при осторожном нитровании, поэтому по внешнему виду нитроцеллюлоза заметно не отличается от исходной целлюлозы и также представляет

* Принятый на практике термин «нитроцеллюлоза» неточен, так как она не является нитросоединением.

** Степенью замещения называют количество замещившихся гидроксильных групп в одном элементарном звене целлюлозы. Так, для триэфира степень замещения равна 3. В литературе можно встретить обозначение степени замещения γ , которое соответствует количеству эфирных групп в 100 элементарных звеньях (для триэфира $\gamma = 300$).

собой волокнистый материал. Плотность по сравнению с целлюлозой повышается до $1,65 \text{ г/см}^3$, что объясняется присоединением к молекуле целлюлозы нитрогрупп.

Сухая нитроцеллюлоза электризуется при трении, взрывается от удара и чрезвычайно горюча — сгорает со вспышкой. При увлажнении эти свойства ослабевают и исчезают.

Уже при небольшом увлажнении исчезает электризуемость и снижается горючесть; так, нитроцеллюлоза с 25—30% влаги практически негорюча. При нагревании выше 100°C нитроцеллюлоза разлагается с большим выделением тепла и газов, состоящих из CO , CO_2 , H_2 и окислов азота.

Нитроцеллюлоза растворяется во многих органических растворителях, главным образом кетонах и сложных эфирах. Растворимость зависит от степени нитрования.

Производство нитроцеллюлозы

Для получения нитроцеллюлозы применяют хлопковую, реже древесную целлюлозу, азотную и серную кислоты.

Производство коллоксилиновой нитроцеллюлозы состоит из следующих стадий: 1) подготовка кислотной смеси (смешение кислот); 2) нитрование; 3) стабилизация; 4) обезвоживание.

1. Смешение кислот. В настоящее время для перемешивания кислотных смесей применяются механические мешалки; можно перемешивать кислоты также и циркуляционными насосами. Приготовленная кислотная смесь сначала поступает в расходные котлы, а затем — через теплообменник — в нитраторы.

Состав нитрационной ванны (в %):

Пироксилиновая	Коллоксилиновая
HNO_3 25—30	HNO_3 20—25
H_2SO_4 60—65	H_2SO_4 53—62
H_2O 9—11	H_2O 18—22

2. Нитрование. Наиболее экономичным и эффективным является метод нитрования в нитраторах (ваннах). Нитратор представляет собой вертикальный реактор овального сечения с коническим днищем, снабженный двумя лопастными мешалками, вращающимися в разные стороны, иногда — рубашкой для регулирования температуры ванны. Температура нитрования пироксилина 30—40, коллоксилина 20—30°C. В нитратор заливают вначале нитрующую смесь, затем при работающих мешалках вводят хлопковый пух. Скорость вращения мешалки при введении хлопкового пуха 60, а после введения — 20 об/мин. Нитрование продолжается 20—30 мин, затем содержимое подается на отжимную центрифугу, цикл работы которой 5 мин, поэтому одна центрифуга обслуживает 4—6 нитраторов.

3. Стабилизация и отбелка. Нестабильность коллоксилина объясняется наличием в нем примесей, в первую очередь свободных кислот, сульфатов целлюлозы, нитросахаров и прочих продуктов частичного гидролиза и нитрования. Стабилизация заключается в удалении этих примесей горячей и холодной водой, причем водонерастворимые примеси должны быть разложены и переведены в водорастворимые путем кипячения с разбавленной кислотой и в некоторых производствах — с содой. Поэтому процесс стабилизации представляет собой в основном ряд горячих и холодных водных промывок.

Нитроцеллюлозу отбеливают хлорной известью или гипохлоритом натрия.

4. Отжим и обезвоживание. После стабилизации и отбелки водная суспензия нитрата целлюлозы поступает в сгустители — выложенные алюминием корыта, в которых вращаются горизонтальные полые дырчатые барабаны, обтянутые медной сеткой. Большая часть воды проходит внутрь барабана и через полый вал

сливается в приемник, а оттуда — на очистные сооружения. Затем водная нитроцеллюлоза поступает на отжим в центрифугу с медными корзинами.

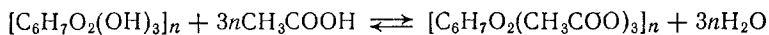
Остальную воду вытесняют этиловым спиртом на центрифугах или на прессах.

Во избежание воспламенения нитроцеллюлоза при хранении и транспортировке должна иметь спиртовую влажность не менее 30%.

В настоящее время коллоксилин применяется преимущественно для производства целлулоида, фотопленки, лаков и искусственной кожи.

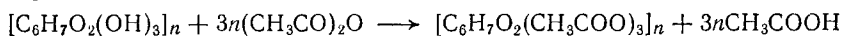
Ацетаты целлюлозы

Триацетат целлюлозы представляет собой сложный эфир целлюлозы и уксусной кислоты, получаемый по реакции:



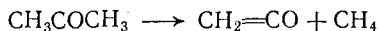
Однако уксусная кислота практически в качестве ацетилирующего агента не применяется, так как продукт этерификации — вода — настолько сдвигает реакцию влево, что образуется технически непригодный низкоацетилованный продукт. Обычно ацетилирующим агентом является уксусный ангидрид.

Процесс идет по схеме:

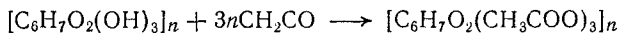


В отличие от процесса нитрования, который приводит к образованию сложной смеси эфиров различной степени замещения, ацетилование дает триацетат $[C_6H_7O_2(CH_3COO)_3]_n$.

Весьма перспективным методом является ацетилование кетеном. Кетен $CH_2=CO$ — газ с т. кип. $-41^\circ C$, получаемый пиролизом ацетона:



Ацетилование кетеном заключается в том, что он пропускается через суспензию целлюлозы в ледяной уксусной кислоте в присутствии катализатора — серной кислоты — и непосредственно присоединяется к целлюлозе по уравнению:



Однако недоработанность этого метода и сложность аппаратурного оформления препятствует внедрению его в промышленность.

Для ускорения процесса ацетилования применяют катализаторы, чаще всего серную кислоту. Кроме серной кислоты в качестве катализаторов используют хлорную кислоту и значительно реже хлористый цинк. Хлорная кислота действует гораздо энергичнее серной, но способствует желатинированию уксуснокислого раствора ацетата целлюлозы; поэтому она применяется при гетерогенном способе или при использовании в качестве растворителя дихлорметана. Недостатком серной кислоты как катализатора является ее способность давать сульфозефиры целлюлозы, наличие которых отрицательно влияет на термостабильность продукта. Однако сульфозефиры легко разрушаются при действии водных растворов кислот, поэтому серную кислоту применяют в процессах, предусматриваю-

щих частичное омыление триацетата целлюлозы, т. е. при получении так называемого *вторичного ацетата целлюлозы*.

Перед ацетилированием целлюлоза подвергается предварительной обработке — активации под действием кислот. Сущность активации заключается в начальном гидролизе целлюлозы, который повышает ее реакционную способность; для облегчения начального гидролиза целлюлоза поступает в производство с содержанием до 6% воды.

Свойства ацетатов целлюлозы

Ацетаты целлюлозы имеют порошкообразную или волокнистую структуру в зависимости от метода получения. Средний молекулярный вес технического ацетата целлюлозы 37 000—39 000 при степени полимеризации 130—135. Как и для других эфиров целлюлозы, молекулярный вес зависит от условий процесса.

Выпускается несколько типов ацетатов целлюлозы, отличающихся по содержанию ацетатных групп и, вследствие этого, по растворимости. Триацетат целлюлозы содержит 62,5 вес. % связанной уксусной кислоты, отличается малой гигроскопичностью, хрупкостью, плохо совмещается с пластификаторами, растворяется только в ледяной уксусной кислоте, хлороформе, дихлорэтано, дихлорметане. Поэтому в промышленности используется частично омыленный триацетат целлюлозы, содержащий от 60,5 до 50% ацетатных групп, растворимый в большем числе доступных органических растворителей (в частности — ацетоне).

Слабоомыленный триацетат целлюлозы, содержащий 60,5—61,5% ацетатных групп, называют обычно триацетатом, а ацетат целлюлозы, содержащий от 50—58% ацетатных групп, — вторичным ацетатом целлюлозы. Двухзамещенный ацетат целлюлозы — диацетат — содержит 48,5% ацетатных групп.

Вторичный ацетат целлюлозы плавится при температуре ~ 200 °С, выше 220 °С начинается его разложение. Однако в зависимости от способа получения температуры плавления и разложения изменяются в широких пределах. Ацетаты целлюлозы светостойки и малогорючи (загораются лишь при непосредственном действии пламени, причем плавятся и затухают). По отношению к разбавленным минеральным кислотам довольно стойки; кислоты средней концентрации (~ 50%) омыляют, а более крепкие — растворяют их с разложением. Щелочные растворы омыляют ацетаты целлюлозы, отщепляя ацетильные группы. Действие кислот и щелочей усиливается при повышении температуры.

При увеличении содержания ацетильных групп гигроскопичность ацетата целлюлозы уменьшается; повышение влажности ацетата целлюлозы снижает его механические свойства. Вторичный ацетат обладает меньшей водостойкостью и более низкими диэлектрическими свойствами, чем неомыленный продукт.

Вторичный ацетат целлюлозы применяется для изготовления целлона — материала аналогичного по свойствам целлулоиду, но

отличающегося негорючестью — для производства ацетилцеллюлозного этрола, искусственного ацетатного шелка и ацетилцеллюлозных лаков и пленок.

Основное применение триацетата — электроизоляционные пленки и нити, а также кинопленки.

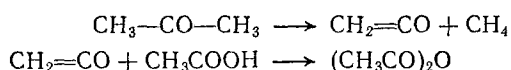
Производство ацетатов целлюлозы

Известны два способа производства ацетатов целлюлозы: гомогенный и гетерогенный. Гомогенный способ характеризуется растворением образующегося ацетата целлюлозы в ацетилирующей смеси. При гетерогенном способе вследствие добавления в ацетилирующую смесь бензола растворения не происходит, поэтому возможно применение более энергичного катализатора — хлорной кислоты.

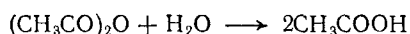
Периодический гомогенный способ

Ацетилирование в присутствии растворителя — метиленхлорида. В качестве целлюлозного сырья в этом способе применяется хлопковая (реже — древесная) целлюлоза; ацетилирующим агентом является уксусный ангидрид, катализатором — серная кислота, растворителем ацетата целлюлозы — метиленхлорид (дихлорметан). Для активации целлюлозы применяют уксусную кислоту, а для отбелики ацетата целлюлозы — перманганат калия и щавелевую кислоту.

Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ — бесцветная, обжигающая кожу жидкость с резким специфическим запахом, плотностью $1,08 \text{ г/см}^3$, кипящая при 140°C . Он получается различными способами. Наиболее распространен пиролиз ацетона и последующая обработка образовавшегося кетена:



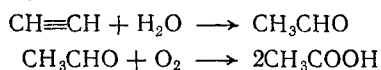
Уксусный ангидрид в присутствии серной кислоты дает с водой уксусную кислоту:



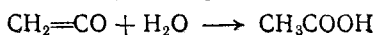
Уксусная кислота CH_3COOH — бесцветная прозрачная жидкость, жгучая на вкус, плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$. Безводная уксусная кислота, называемая ледяной, плавится при $16,5$, кипит при 118°C .

В настоящее время основными промышленными способами получения уксусной кислоты являются синтетические:

1) по способу Кучерова



2) прямое жидкофазное окисление попутных нефтяных газов. Можно использовать также гидратацию кетена:



В производстве ацетата целлюлозы применяется уксусная кислота, содержащая не менее 99% CH_3COOH .

Метиленхлорид (дихлорметан) CH_2Cl_2 получается непосредственным хлорированием метана. Это бесцветная жидкость с резким запахом, кипящая при $40,1^\circ\text{C}$, плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$, не смешивающаяся с водой. Метиленхлорид является не только растворителем, но и регулятором температуры: при повышении температуры смеси выше допустимой он испаряется, вызывая охлаждение смеси до требуемой температуры.

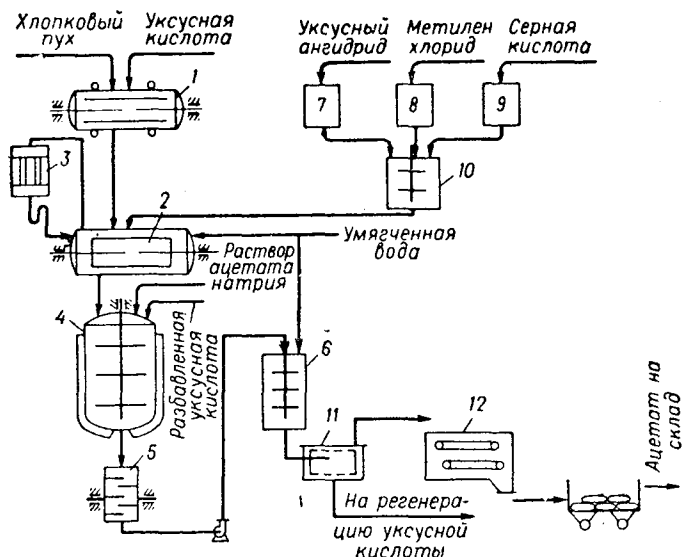


Рис. 77. Схема гомогенного периодического способа производства ацетата целлюлозы:

1 — активатор; 2 — ацетилятор; 3 — конденсатор; 4 — высадитель; 5 — дробилка; 6 — промыватель; 7, 8, 9 — мерник; 10 — смеситель; 11 — центрифуга; 12 — сушилка.

Серная кислота применяется 96—97%-ная; часто пользуются обычной контактной кислотой.

Перманганат калия и щавелевая кислота применяются в небольших количествах, причем обычно в виде технических продуктов.

Технологический процесс производства ацетата целлюлозы (рис. 77) состоит из: 1) подготовки сырья, 2) активации хлопкового пуха, 3) ацетилирования, 4) частичного гидролиза (омыления) ацетата целлюлозы с нейтрализацией, 5) высадки ацетата целлюлозы, 6) промывки с измельчением и отбелкой и 7) сушки.

Вспомогательным процессом является регенерация уксусной кислоты.

1. Подготовка сырья заключается в разрыхлении хлопковой целлюлозы, приготовлении ацетилирующей смеси и нейтрализующего раствора.

2. Активация. Распушенный хлопковый пух загружают в активатор — горизонтальный цилиндрический аппарат из нержавеющей стали, снабженный рамной мешалкой и наружным паровым змеевиком. Пускают в ход мешалку и через форсунки подают уксусную кислоту, нагретую до 90 °С. По окончании загрузки уксусной кислоты в змеевик подают пар, и хлопковый пух нагревается до 40—45 °С. Активация при данной температуре продолжается около 2,5 ч, затем следует охлаждение до 20—22 °С. Проактивированный линт загружается в ацетилятор.

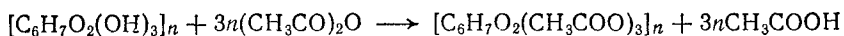
3. Ацелирование. Ацетилятор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат из кислотоупорной стали, снабженный рамной мешалкой и обогреваемый паровым змеевиком. В качестве ацелираторов могут применяться также лопастные мешатели и мельчители. К загруженному линту добавляют уксусный ангидрид и перемешивают 30 мин при 20—22 °С. Затем в три приема с интервалом 1—2 ч подают ацелирующую смесь, приготовленную отдельно и состоящую из уксусного ангидрида, метиленхлорида и серной кислоты, в следующих соотношениях (вес. ч. на 100 вес. ч. целлюлозы):

	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
Уксусный ангидрид	38	38	38
Метиленхлорид	349	135	106
Серная кислота	0,2	0,2	0,6

Смеси готовят в смесителях, снабженных мешалками и охлаждающими змеевиками, так как при смешении выделяется тепло.

Температура ацелирования ~ 22 °С, и лишь после введения всей ацелирующей смеси допускают экзотермический разогрев ее до 40 °С, затем ацелилятор соединяют с обратным холодильником. Температура автоматически поддерживается в пределах 40—43 °С, так как при усиленном выделении тепла увеличивается испарение метиленхлорида, пары которого конденсируются в обратном холодильнике и возвращаются в ацелилятор. В процессе ацелирования происходит набухание и растворение ацетата целлюлозы в смеси, вследствие чего масса вначале становится тестообразной, а затем приобретает вид прозрачного густого сиропа. Полнота процесса ацелирования контролируется чистотой поля, т. е. в пробе сиропа, зажатого между двумя стеклами, не должно быть непроацелированных (нерастворившихся) волокон. Общая продолжительность ацелирования ~ 10—12 ч.

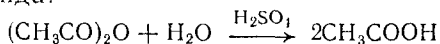
Основная реакция процесса ацелирования — образование триацетата целлюлозы:



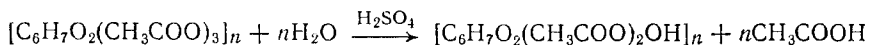
Попутно образуется небольшое количество сульфозэфиров.

4. Частичный гидролиз. Цель его — получение ацетонорастворимого вторичного ацетата целлюлозы. Гидролиз обычно проводят в ацелиляторе, в который вводят подогретую до 80 °С гидролиз-

ную воду, затем подают серную кислоту, и происходит гидратация уксусного ангидрида:



Уксусная кислота разбавляется гидролизной водой до 90%-ной концентрации, а триацетат частично гидролизуется по уравнению:



Одновременно происходит также и омыление сульфозэфиров.

Вначале гидролиз идет при отключенном холодильнике, температура поднимается выше 50 °С; пары метиленхлорида создают повышенное давление. Гидролиз под давлением продолжается около 3 ч, затем аппарат соединяют с прямым холодильником, и начинается второй период гидролиза — открытый, продолжающийся также несколько часов. Пары метиленхлорида с примесью воды отгоняются при этом в прямой холодильник, где конденсируются, затем жидкий метиленхлорид отделяется от воды во флорентийском сосуде и возвращается в производство. Окончательная отгонка происходит под вакуумом. Открытый гидролиз проводится преимущественно в высадителе, куда ацетилцеллюлозный раствор передается из ацетилятора. Высадитель — вертикальный цилиндрический аппарат с мешалкой и рубашкой, изготовленный из кислотоупорной стали. Контроль процесса гидролиза ведется по определению водного числа, т. е. количества воды, необходимого для высаждения ацетата целлюлозы из определенного количества раствора; с понижением степени ацетилирования растворимость эфира изменяется. По достижении определенного водного числа гидролиз прекращается. Серная кислота для прекращения гидролиза нейтрализуется раствором уксуснокислого натрия.

5. Высаднение. Вторичный ацетат высаживается из раствора водой или слабой уксусной кислотой при размешивании. При операции высаждения необходимо равномерное распределение осадителя в массе раствора, иначе ацетат целлюлозы может выделиться из раствора в виде больших кусков или сплошной массы, поэтому режим перемешивания в период высаждения имеет большое значение. Более быстрое вращение мешалки уменьшает величину высаженных частиц. После остановки мешалки ацетат целлюлозы оседает, а разбавленная уксусная кислота сифонируется и поступает на регенерацию.

6. Промывка осажденного ацетата целлюлозы производится очищенной водой. Для облегчения промывки и отбелки ацетат целлюлозы измельчается в дробилке типа дезинтегратора.

Промывные воды с концентрацией кислоты более 5% собираются и используются в дальнейшем для осаждения ацетата целлюлозы из растворов, а очень разбавленные спускаются в канализацию, пройдя предварительно нейтрализатор.

Хорошее качество отбелки достигается применением раствора перманганата калия. Для растворения и отмывки образующейся

при отбелке двуокиси марганца — продукта распада перманганата — следует обработка щавелевой кислотой.

Стабилизация ацетата целлюлозы (если она требуется из-за увеличенного содержания сульфогрупп) производится известковой водой.

После окончательных промывок ацетат целлюлозы отжимается на центрифуге до остаточной влажности около 40%.

7. Сушка ацетата целлюлозы до остаточной влажности 5—6% происходит при $\sim 100^\circ\text{C}$ в сушилках различного типа — ленточных, вакуум-гребковых и др.

Ацетилирование в присутствии растворителя — уксусной кислоты. При применении в качестве растворителя ацетата целлюлозы уксусной кислоты меняется режим ацетилирования. Ацетилирующая смесь, состоящая из уксусного ангидрида, уксусной и серной кислот, оказывает сильное деструктурирующее действие на целлюлозу в первой стадии процесса ацетилирования (т. е. пока целлюлоза не превратилась в ацетат целлюлозы, цепи которого значительно более устойчивы). Поэтому для уменьшения деструкции начальная стадия процесса идет при $4\text{--}6^\circ\text{C}$, и лишь через 3—4 ч температура медленно (в течение 10—12 ч) поднимается до $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Процесс омыления также проводят медленнее (30—40 ч). Регенерация растворителя — уксусной кислоты значительно сложнее, чем регенерация метилхлорида. В настоящее время основное количество вторичного ацетата целлюлозы получается при применении в качестве растворителя метилхлорида.

Непрерывный гомогенный способ

Сырье: хлопковый пух, уксусная кислота ледяная, уксусный ангидрид, серная кислота.

Основные операции: диспергирование хлопкового пуха, активация и ацетилирование, гидролиз, высаживание, промывка, отжим и сушка.

Хлопковый пух диспергируют в 80%-ной уксусной кислоте до получения 2—2,5%-ной суспензии, которая поступает в активатор — аппарат с мешалкой. Затем на фильтре 80%-ную уксусную кислоту вытесняют ледяной. Активированный хлопок после отжима избыточной кислоты подают в ацетилятор, куда поступает ацетилирующая смесь, состоящая из уксусного ангидрида, уксусной кислоты и катализатора — серной кислоты. Ацетилятор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, внутри которого вращается полый охлаждаемый водой шнек. Наряду с вращательным шнек осуществляет возвратно-поступательное движение. На внутренней стенке аппарата имеются зубья для перемешивания суспензии. Снаружи аппарат снабжен рубашкой, разделенной на четыре зоны.

При ацетилировании происходит растворение ацетата в уксусной кислоте с образованием вязкого сиропа, который затем поступает в гидролизеры.

Для гидролиза применяется 30%-ная уксусная кислота. При достижении заданного содержания связанной уксусной кислотой сироп подают на нейтрализацию раствором ацетата натрия, а затем в высадитель.

Высаждение ацетата производится разбавленной (30- и 14%-ной) уксусной кислотой, после чего суспензию загружают в промыватель — вращающийся горизонтальный цилиндрический аппарат с несколькими зонами. Промывка проводится умягченной водой противоточным способом.

Промытый ацетат подают шнеком в валковый отжимной пресс и затем в сушилку.

Регенерация уксусной кислоты. В производстве ацетата целлюлозы получается значительное количество отработанной разбавленной уксусной кислоты, и без правильной регенерации ее производство ацетата целлюлозы нерентабельно.

Прямой метод ректификации не применяется, так как процесс приходится вести тогда при очень большом числе тарелок или с большим флегмовым числом, для чего требуется громоздкая аппаратура и большой расход пара. Обычно применяют азеотропный и экстрактивный методы или их комбинирование.

Азеотропный метод заключается в добавлении вещества, образующего с водой азеотропную смесь, например этилацетата или других эфиров уксусной кислоты, однако этот метод выгоден при регенерации довольно крепких растворов уксусной кислоты — около 50% и выше.

Экстракция уксусной кислоты может проводиться различными растворителями: этиловым эфиром, этилацетатом и др. Затем раствор уксусной кислоты в растворителе разгоняется в ректификационной колонне. Однако метод этот довольно громоздок и пожароопасен.

Хорошие результаты дает комбинированный экстрактивно-азеотропный метод, при котором экстракция проводится таким растворителем, который образует с водой азеотропную смесь.

Недостатки гомогенного способа: 1) сложность процесса из-за наличия операций высаждения и 2) разбавление уксусной кислоты, что усложняет ее регенерацию. Кроме того, во избежание больших потерь метилхлорида требуется тщательная герметизация аппаратуры.

Периодический гетерогенный способ

При гетерогенном способе сырьем обычно служат: хлопковый линтер, уксусный ангидрид, уксусная кислота, бензол, поташ, хлорная кислота.

Аппарат для гетерогенного ацетилирования представляет собой горизонтальный дырчатый барабан (корзину) из кислотоупорной стали (рис. 78). В центре барабана расположен полый вал с радиальными отверстиями для циркуляции ацетилирующей смеси. На торцах барабана имеются два люка для загрузки,

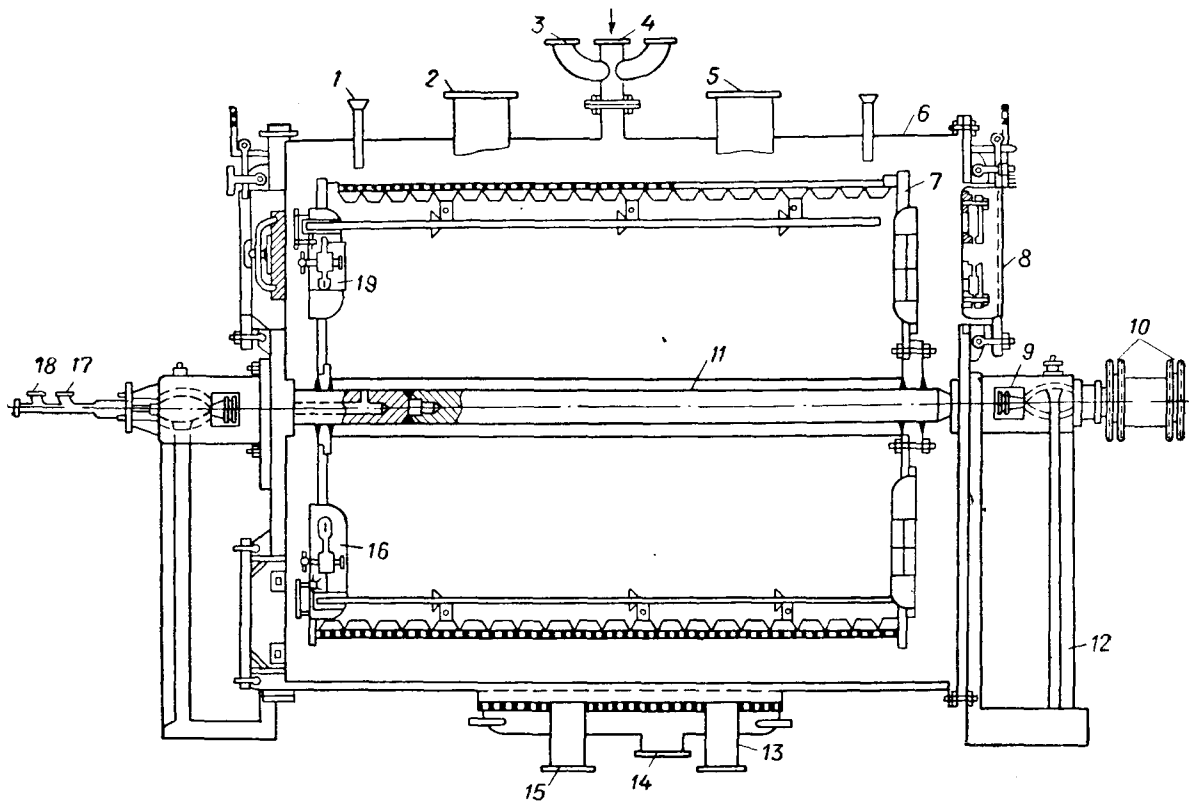


Рис. 78. Вращающийся ацетилятор:

1—трубка для термометра; 2—патрубок для выхода паров бензола; 3, 18—штуцер заглушения; 4—патрубок для азототушения; 5—патрубок для подачи холодной воды; 6—обечайка; 7—корзина; 8—смотровой люк; 9—сальник; 10—звездочки; 11—вал; 12—стойки; 13—патрубок для подачи промывной воды; 14—патрубок для выхода отработанной ацетилирующей смеси; 15—патрубок для слива воды; 16—загрузочный люк; 17—патрубок для подачи ацетилирующей смеси; 19—загрузочный люк.

выгрузки и отбора проб. Скорость вращения барабана может меняться в пределах от 12 до 375 об/мин. На малых скоростях вращения проводят активацию и ацелирование, а на больших — отжим.

Ацелирующая смесь готовится отдельно в аппарате с мешалкой по следующей рецептуре (в %):

Уксусный ангидрид	62
Уксусная кислота	18,5
Бензол	19,5

Перемешивание смеси длится ~ 30 мин. Нейтрализующая смесь представляет собой 10%-ный раствор ацетата калия в уксусной кислоте.

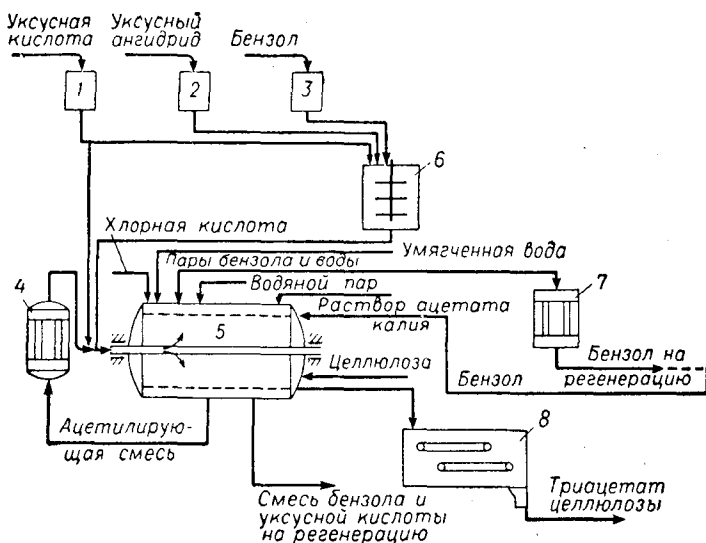


Рис. 79. Схема гетерогенного периодического способа производства триацетата целлюлозы:

1, 2, 3 — мерник; 4 — теплообменник; 5 — ацелилятор; 6 — смеситель; 7 — конденсатор; 8 — сушилка.

Технологический процесс производства состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья, 2) активация целлюлозы, 3) ацелирование и нейтрализация, 4) промывка ацетата целлюлозы и отжим, 5) сушка (рис. 79).

1. Подготовка сырья состоит в разрыхлении хлопковой целлюлозы и в подготовке активирующей смеси и нейтрализующего раствора. Если применяется частичное омыление триацетата, то готовится также гидролизная смесь — водный раствор азотной кислоты.

2. Активация заключается в действии на целлюлозу смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида при 40—50 °С. Модуль ванны ~ 14:1. С помощью насоса активирующая смесь циркулирует

через барабан и теплообменник, служащий для регулирования температуры процесса. При 40—50 °С обогрев выключается, и через 1 ч операция активации заканчивается, затем активирующую смесь отжимают и циркуляционным насосом подают на фильтрование. Число оборотов барабана при отжиме ступенчато повышается до 375 об/мин. Отжатая смесь регенерируется («оживляется») добавкой уксусной кислоты и уксусного ангидрида до начального состава.

3. Ацелирование. Активированную целлюлозу обрабатывают вначале ацелирующей смесью без катализатора.

Процесс ацелирования целлюлозы экзотермичен и сопровождается разогреванием смеси. Когда температура смеси в ацелиляторе достигнет 25 °С, постепенно вводят хлорную кислоту в количестве 0,7—0,8% от массы сухой целлюлозы. Для регулирования температуры смеси, которая к концу процесса не должна превышать 38 °С, смесь пропускают через охлаждаемый теплообменник. Ацелирование контролируется по вязкости, которая по мере протекания процесса снижается. Продолжительность ацелирования 4—6 ч.

По окончании ацелирования хлорную кислоту нейтрализуют 10% раствором ацетата калия. Нейтрализация продолжается 1—2 ч.

После нейтрализации следует отжим смеси при ступенчатом повышении скорости барабана. Отжатая смесь пропускается через осевший на стенках слой триацетата, при этом она отфильтровывается от мелких волокон и поступает на регенерацию.

4. Промывка. Отработанная ацелирующая смесь, оставшаяся на волокнах триацетата, отмывается вначале бензолом, затем водой. Обычно применяют четыре последовательные бензольные промывки, причем для облегчения регенерации применяют отработанный бензол, использованный для предыдущих промывок и содержащий поэтому уксусную кислоту. Чистота бензола последовательно повышается от первой к последней промывке. После промывки следует отжим бензола, причем бензол, отжатый после первой промывки, содержит до 20% уксусной кислоты и поступает на регенерацию, а бензол от следующих промывок используется повторно.

По окончании бензольных промывок в ацелилятор загружают воду и подают острый водяной пар для отгонки бензола, оставшегося в триацетате. Отгонка происходит при 69 °С, т. е. при температуре кипения водно-бензольной смеси при атмосферном давлении. Водно-бензольные пары направляются через дефлегматор в холодильник, в котором конденсируются. Полученный бензольный конденсат, содержащий до 3% уксусной кислоты, поступает на четвертую промывку триацетата. Отгон бензола прекращается при повышении температуры паров в дефлегматоре до 100 °С, что указывает на отсутствие в отгоняемом паре заметных количеств бензола.

Воду, содержащую до 1,5% уксусной кислоты, нейтрализуют и сливают как отход, а триацетат при ступенчатом повышении скорости отжимают до 40—50% -ной влажности.

5. Сушка. Влажный триацетат сушится в ленточной сушилке при температуре воздуха 110—120 °С. Скорость движения ленты 0,5 м/мин при толщине слоя триацетата 3—4 см.

Для получения частично омыленного продукта триацетат обрабатывают разбавленной азотной кислотой. Концентрация добавляемой кислоты 11,5%, но она снижается примерно до 10% за счет воды, оставшейся на волокнах триацетата. Гидролиз, в зависимости от температуры и концентрации азотной кислоты, продолжается 4—6 ч. По достижении необходимой степени омыления ацетилцеллюлозу отжимают от кислоты, промывают и сушат.

Преимуществами гетерогенного способа являются отсутствие операции высаживания и связанного с этим разбавления ацетилирующей смеси, которое весьма затрудняет регенерацию уксусной кислоты, а также более дешевое и компактное аппаратурное решение.

Непрерывный гетерогенный способ

Сущность непрерывного метода производства триацетата целлюлозы на ленточном транспортере заключается в следующем.

В отдельных смесителях готовят ацетилирующий раствор, нейтрализующую и гидролизную жидкости. Ацетилирующий раствор представляет собой смесь уксусного ангидрида, хлорной кислоты и бензола, нейтрализующая жидкость — раствор уксуснокислого калия в уксусной кислоте, а гидролизная жидкость — 11,5% водный раствор азотной кислоты.

Основной аппарат — герметизированный ленточный транспортер, состоящий из двух транспортерных лент, расположенных одна над другой. Ленты изготовлены из кислотоупорной перфорированной стали толщиной ~1 мм с отверстиями ~3 мм. Материал удерживается на ленте бортами. Ленты заключены в кожух, представляющий собой ряд камер из кислотоупорной стали. Под лентами в камерах расположены поддоны для сбора стекающей жидкости. Хлопковый пух подается на активацию в первую камеру и обрабатывается парами уксусной кислоты. Во второй камере происходит ацетилирование посредством орошения активированного линтера ацетилирующей смесью. Затем следуют нейтрализация (в особой камере) и ряд бензольных промывок в промывных камерах. После бензольных промывок бензол отгоняют с водяным паром, а триацетат охлаждают и промывают водой. Промытый триацетат проходит через отжимные валки (для удаления избытка воды) и затем поступает в сушилку непрерывного действия, например ленточную. Жидкость, стекающая на поддон, насосом возвращается в производство и поступает на регенерацию или в очистные сооружения.

Ацетобутират целлюлозы

Из смешанных эфиров целлюлозы значительный промышленный интерес представляет ацетобутират целлюлозы — продукт этерификации целлюлозы ангидридами уксусной и масляной кислот. Для производства ацетобутирата целлюлозы возможны три способа:

1) одновременное воздействие на целлюлозу уксусного и масляного ангидридов;

2) предварительное ацелирование целлюлозы с последующим действием на ацетат целлюлозы ангидрида масляной кислоты;

3) предварительная бутирация целлюлозы с последующим действием на бутират целлюлозы ангидрида уксусной кислоты.

Первый способ, как однованный, наименее громоздкий, но его применение осложняется большим различием активностей ангидридов. Уксусный ангидрид значительно энергичнее взаимодействует с целлюлозой, и одновременное действие на целлюлозу обоих ангидридов в одинаковых условиях привело бы к получению эфира целлюлозы с минимальным содержанием бутиратных групп.

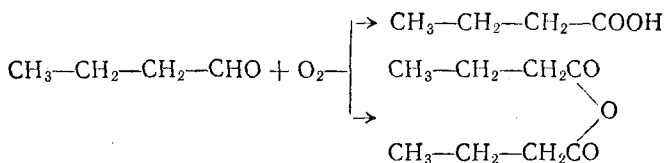
Практически применяется комбинация третьего и первого способов, т. е. условия этерификации подбирают так, чтобы облегчить процесс бутирации целлюлозы сравнительно с ацелированием и возместить таким образом меньшую активность масляного ангидрида.

Исходное сырье в производстве ацетобутирата: целлюлоза, обычно хлопковая (линт), уксусный и масляный ангидриды — этерифицирующие агенты, ледяная уксусная кислота, активизирующая целлюлозу, и масляная кислота, облегчающая введение бутиратных групп, метиленхлорид — растворитель, хлорная кислота — катализатор.

Масляная кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ представляет собой жидкость со специфическим запахом прогорклого масла, т. кип. 163, т. пл. $-4,7^\circ\text{C}$.

Масляный ангидрид $(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ — маслянистая жидкость плотностью $0,97\text{ г/см}^3$, т. кип. 192°C .

Масляную кислоту и масляный ангидрид получают окислением масляного альдегида кислородом:



Технологический процесс производства ацетобутирата ведется гомогенным способом и состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья; 2) активация целлюлозы; 3) этерификация целлюлозы; 4) частичное омыление эфира; 5) высаживание, промывка,

отжим; 6) сушка. Если требуется продукт высокой чистоты, то производят также и отбелку эфира.

1. Подготовку сырья заключается в разрыхлении кип линта на волчках, причем отбиваются механические примеси. Линт повышенной влажности сушат до воздушно-сухого состояния, т. е. до 8%.

2. Активацию целлюлозы проводят в обогреваемом смесителе 1—2-часовой обработкой ледяной уксусной кислотой, взятой в количестве 0,5 вес. ч. на 1 вес. ч. сухой целлюлозы.

3. Для этерификации применяется такой же аппарат, как и для ацетилирования, т. е. смеситель, снабженный рубашкой. Вначале обработанную уксусной кислотой целлюлозу при комнатной температуре дополнительно обрабатывают в течение ~1 ч масляной кислотой.

Этерификация проводится ступенчато — последовательной обработкой целлюлозы тремя смесями состава (вес. ч.)*:

	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
Метиленхлорид	275	100	100
Масляный ангидрид	175	175	50
Хлорная кислота	0,15	0,15	0,23
Уксусный ангидрид	—	—	75

Первую смесь загружают в реактор из расчета 267 кг на 100 кг активированной целлюлозы; предварительно смесь и целлюлозу охлаждают до 15°C. Перемешивание продолжается 2—3 ч, причем направление вращения меняют через каждые 15 мин. Такой же порядок перемешивания сохраняется и при дальнейшей этерификации.

Вторую смесь загружают в количестве 183 кг на 100 кг целлюлозы и перемешивают ~3 ч.

Уксусный ангидрид вводят в третью смесь, когда бутирация целлюлозы в значительной степени уже прошла. Загружается третья смесь в количестве 105 кг на 100 кг активированной целлюлозы. До загрузки третьей смеси реакционную массу охлаждают до 5—8°C, а затем процесс продолжается при медленном повышении температуры (не выше 30—35°C) до образования прозрачного сиропа. Сироп выдерживают при 30—35°C до достижения требуемой вязкости.

Весь процесс этерификации продолжается 10—11 ч.

4. Полученный сироп охлаждают до 20—25°C и обрабатывают 50%-ной уксусной кислотой в количестве 75—150% от массы целлюлозы.

5. Высаживание ацетобутирата производят добавлением в раствор вначале разбавленной уксусной кислоты, а затем холодной воды до прекращения выпадения эфира. Находящуюся сверху жидкость сифонируют, а осадок подвергают предварительной

* Приведен примерный состав смеси для получения ацетобутирата, содержащего 40% бутиратных и 20% ацетатных групп.

двукратной промывке холодной водой при модуле ванны 10:1. Контроль промывки ведут по кислотному числу. Промытый эфир отжимают на центрифуге и подают на сушку.

6. Сушку ацетобутирата ведут при температуре от 70 в начале до 80—85 °С в конце сушки до остаточной влажности ~1%. Для сушки можно применять ленточные сушилки, гребковые вакуум-сушилки и сушилки других конструкций, используемых для сушки ацетилцеллюлозы.

Ацетобутират целлюлозы — белый волокнистый или кусковой материал. Он растворяется в ацетоне, хлорированных углеводородах, спирто-бензольной смеси и других органических растворителях. Растворимость ацетобутирата определяется содержанием ацетатных и бутиратных групп. Выпускается ацетобутират двух типов: I, содержащий ~40% бутиратных и 20% ацетатных групп, и II, содержащий ~20% бутиратных и 40% ацетатных групп. Ацетобутират очень пластичен, совмещается со смолами, светостоек и хорошо воспринимает окраску. Применяется в основном для изготовления пленок и этролсов.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Простые эфиры целлюлозы представляют собой производные целлюлозы, в которых гидроксильные группы замещены (обычно частично) спиртовыми радикалами. Так, замещение гидроксильных групп этильными группами C_2H_5O дает этилцеллюлозу, метоксильными CH_3O — метилцеллюлозу и т. д.

Отдельные представители простых эфиров целлюлозы обладают рядом ценных технических свойств: водостойкостью и высокими электроизоляционными свойствами (бензилцеллюлоза), химической и морозостойкостью, малой горючестью и пластичностью (этилцеллюлоза).

Простые эфиры целлюлозы получают действием на щелочную целлюлозу эфиризующих агентов, в качестве которых обычно применяют галогеналкилы и сульфалкилы.

Количество щелочи, вводимой в реакцию, должно быть эквивалентным количеству эфиризующего агента для полного связывания образующихся в результате реакции эфиризации кислот, которые в противном случае разрушили бы целлюлозу и корродировали аппаратуру.

Важнейшее место среди простых эфиров целлюлозы занимает этилцеллюлоза.

Этилцеллюлоза

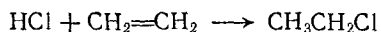
Этилцеллюлоза является эфиром целлюлозы и этилового спирта. Эфир со степенью этилирования 2,5 представляет собой белый порошок или пористые комки, растворимые в бензоле, толуоле, эфирах уксусной кислоты, спирто-бензольной смеси и ряде других растворителей.

Этилцеллюлоза может получаться гомогенным и гетерогенным способами, но промышленное применение в СССР получил лишь гомогенный способ.

Гомогенный способ производства этилцеллюлозы

Отличительной чертой гомогенного способа является растворение получаемой этилцеллюлозы в этилирующей смеси.

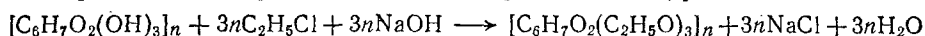
В качестве сырья применяется древесная целлюлоза. Этилирующим агентом служит хлористый этил — жидкость с эфирным запахом, кипящая при 12,2°C, обладающая наркотическими свойствами. Хлористый этил легко воспламеняется; хорошо смешивается с этиловым спиртом, этиловым эфиром и бензолом, но не растворяется в воде; получается действием хлористого водорода на этилен:



Разбавителем, увеличивающим модуль ванны, является бензол, который по мере образования в реакционной среде этилового спирта создает с последним систему, растворяющую этилцеллюлозу и обуславливающую гомогенность процесса.

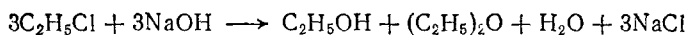
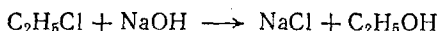
Едкий натр — твердый или в виде 50%-ного водного раствора — прибавляется как мерсеризующий агент.

Процесс этилирования можно представить уравнением:



На практике этилирование не идет дальше введения 2,4—2,5 этоксильных групп в молекулу этилцеллюлозы.

Одновременно происходит омыление хлористого этила:



Так как эти реакции протекают весьма интенсивно, то для получения высокоэтилированного продукта приходится брать большой избыток этиризующего агента — на 1 моль целлюлозы 13—15 моль хлористого этила и 13—15 моль NaOH.

Технологический процесс состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья; 2) получение щелочной целлюлозы и ее созревание; 3) этилирование; 4) высаживание этилцеллюлозы; 5) измельчение и промывка этилцеллюлозы; 6) сушка и упаковка продукта.

1. В качестве целлюлозного сырья применяют древесную целлюлозу. Ее подвергают трепке на волчке для разрыхления и удаления примесей.

2. Едкий натр, требуемый для обработки (мерсеризации) целлюлозы, загружают в растворитель — вертикальный цилиндрический стальной аппарат с ложным днищем. Возле растворителя установлен центробежный насос для непрерывной циркуляции раствора щелочи. Вначале в растворитель подают воду, частично растворяющую щелочь. Образовавшийся раствор самотеком поступает в насос и отсюда через подогреватель снова

в растворитель — для растворения новых порций щелочи и т. д. Подогреватель трубчатый, обогреваемый водяным паром.

В результате получается раствор концентрацией до 50%, который отстаивается в отстойнике в течение приблизительно четырех суток.

Можно применять щелочной раствор, получаемый при электролизе хлористого натрия, но при минимальном (ниже 0,1%) содержании хлоратов. Такой раствор имеет концентрацию ниже 50%, и ее нужно повышать добавкой твердой щелочи. Хлористый этил и бензол смешивают до загрузки в эфиризатор и хранят в смешанном виде, так как чистый бензол замерзает уже при 5,4—5,5°C, а его смесь с хлористым этилом отвердевает лишь при глубоком охлаждении. Кроме того, такая смесь обладает более высокой по сравнению с хлористым этилом температурой кипения, что также облегчает ее хранение и транспортирование.

Для мерсеризации целлюлозы часто применяется двухлопастной измельчитель, который отличается от двухлопастного смесителя наличием зубчиков на лопастях и на днище корыта. Эти зубчики разрыхляют и измельчают волокна.

Вначале в измельчитель загружают часть целлюлозы и через распылитель орошают соответствующей по рецептуре частью щелочи в течение нескольких (5—8) минут, затем добавляют новую порцию целлюлозы и щелочи и т. д.

Загрузка материала частями устраняет переполнение корыта исходной целлюлозой и облегчает работу лопастей. Выделяющееся при мерсеризации тепло отнимается охлаждающей водой, протекающей по рубашке измельчителя. Температурный режим мерсеризации регулируют в зависимости от вязкости исходной целлюлозы и заданной величины вязкости конечного продукта. С повышением температуры вязкость вследствие деполимеризации целлюлозы снижается.

3. Этилирование алкалицеллюлозы проводят в реакторе из высоколегированной нержавеющей стали, снабженном рубашкой, якорной мешалкой и обратным холодильником. Реактор рассчитан на давление 20 кгс/см².

Вначале через штуцер заливают часть этилирующей смеси, через загрузочный люк загружают щелочную целлюлозу и чешуйчатый едкий натр, затем люк закрывают и добавляют остальную этилирующую смесь. Реактор герметизируют, и в рубашку подают обогревающий пар. Процесс этилирования проводится при постепенном повышении температуры от 80 в начале до 130°C в конце процесса. Этилирование является экзотермическим процессом, и тепловыделение может быть настолько сильным, что температура и давление могут превысить норму. В таком случае смесь интенсивно охлаждают подачей холодной воды в рубашку и конденсацией паров в обратном холодильнике. Если этого недостаточно, выпускают избыточные газы («сравливают давление») через воздушник автоклава. По окончании этилирования реактор охлаждают подачей воды в рубашку.

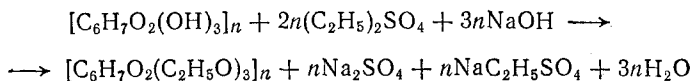
4. Охлажденную до нормы массу — варочный лак — передавливают остаточным давлением в высадитель. Высадитель обычно представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с паровой рубашкой и мешалкой. При высаждении необходимо интенсивное перемешивание. Поэтому часто применяют якорные мешалки с вертикальными противобилами, планетарные или турбинные мешалки. В высадитель заливают воду (около 20 вес. ч. на 1 вес. ч. этилцеллюлозы) и при работающей мешалке подогревают до 80—90 °С. Варочный лак подают постепенно в зону интенсивного перемешивания. Одновременно с высаждением идет отгон летучих, т. е. хлористого этила, этилового эфира, этилового спирта и бензола, так как температура воды (80—90 °С) выше точки кипения этих компонентов и их смеси. Отгоняемые пары пропускают вначале через холодильник, охлаждаемый водой, а затем через холодильник, охлаждаемый рассолом. При конденсации летучих образуется смесь, идущая на разделение во флорентийский сосуд, из которого как верхний спирто-бензольный слой, так и нижний водно-спиртовый поступают на ректификацию.

5. Высаженную этилцеллюлозу для облегчения промывки измельчают в дробилке. Измельченная этилцеллюлоза поступает на промывку на нутч-фильтр, снабженный змеевиковым подогревателем и мешалкой. Загруженную этилцеллюлозу заливают водой, подогреваемой до 85—92 °С, массу перемешивают с горячей водой, затем включают вакуум, мешалку останавливают и прекращают пуск пара в змеевик. Горячие промывки чередуют с холодными. Промывку кончают, когда содержание NaCl и NaOH достигнет нормы (сотых долей процента), что определяется титрованием пробы промывной воды. Если требуется снижение зольности, то этилцеллюлозу обрабатывают разбавленной (0,5%) соляной кислотой (кисловка). Промытую этилцеллюлозу отжимают на центрифуге.

6. После отжима влажную этилцеллюлозу подвергают сушке, которая может производиться в вакуум-гребковой, ленточной сушилке и т. д. Сушку проводят при 100—105 °С до остаточной влажности не выше 3%. Готовую этилцеллюлозу упаковывают в мешки из крафт-целлюлозы.

Кроме хлористого этила можно применять для этилирования диэтилсульфат $(C_2H_5)_2SO_4$ — бесцветную трудновоспламеняющуюся жидкость, кипящую с разложением при 208 °С.

Этилирование диэтилсульфатом проходит по уравнению:



Омыление протекает по реакции:



Температура кипения диэтилсульфата значительно выше температуры этилирования, поэтому отпадает необходимость в

применении автоклава, что значительно упрощает как аппаратуру, так и сам процесс; кроме того, диэтилсульфат не корродирует аппаратуры. Все же основным этилирующим агентом в промышленности является хлористый этил — ввиду вредности диэтилсульфата и большей освоенности процесса с хлористым этилом.

Свойства и применение этилцеллюлозы

Этилцеллюлоза обладает рядом очень ценных технических свойств: химической и термической стойкостью, стойкостью к воздействию холодных и горячих щелочных растворов и кислот. Кроме того, этилцеллюлоза весьма пластична и может формоваться в изделия без пластификаторов. Особенно ценным свойством этилцеллюлозы является ее исключительная морозостойкость — механические свойства эфира мало изменяются при колебании температуры в пределах от +20 до -40 °С. Плавится этилцеллюлоза при 165—188 и разлагается при 170—180 °С.

Свойства этилцеллюлозы со степенью замещения 2,3—2,4 (этоксильное число 46—48%)

Плотность, г/см ³	1,14
Растворимость в спирто-бензольной смеси 1:4, %	98,5—100
Прочность при растяжении, кгс/мм ²	5,5—7
Относительное удлинение при разрыве (при 20 °С), %	30
Морозостойкость (сохранение пластичности на холоду) при -40 °С, %	28—30
Водопоглощение за 24 ч (при 20 °С), %	2,2—3,5
Электрическая прочность, кВ/мм	95

Этилцеллюлоза применяется главным образом для изготовления этролов, пленок, химически- и морозостойких лаков для металла, дерева, бумаги и других материалов. Широко применяются, например, автомобильные и кабельные лаки на основе этилцеллюлозы. Этилцеллюлозные пленки служат отличным упаковочным материалом.

Стойкость этилцеллюлозы к морской воде позволяет применять ее в качестве подводных красок. Светостойкость и негорючесть этилцеллюлозы делает ее пригодной для покровных лаков в полиграфии.

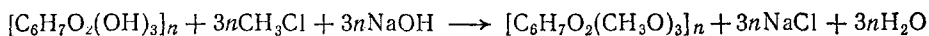
Низкоэтилированная водорастворимая этилцеллюлоза может применяться как проклеивающий материал.

Близок к этилцеллюлозе по свойствам простой смешанный эфир — *этилбутилцеллюлоза*, имеющая в элементарном звене целлюлозы 0,5 бутильных и 2 этильных группы. Синтез этого эфира проводят в автоклаве аналогично получению этилцеллюлозы, но с добавкой хлористого бутила, который действует одновременно с хлористым этилом. Введение бутильных групп значительно повышает водостойкость этилцеллюлозы, не снижая заметно других технических свойств эфира.

Метилцеллюлоза

Метилцеллюлоза — простой эфир целлюлозы и метилового спирта — белый аморфный порошок или волокнистый материал.

Метилцеллюлозу получают действием на щелочную целлюлозу хлористого метила по реакции:



Обычно получают эфиры с невысокой степенью метилирования, которые можно разделить на два типа:

1. Водорастворимая метилцеллюлоза со степенью замещения 1,27—1,54, содержащая 22—26% метоксильных групп. Повышенное содержание метоксильных групп делает ее растворимой в таких органических растворителях, как водный этиловый спирт.

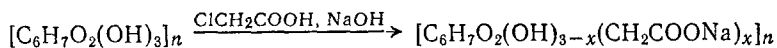
2. Щелочерастворимая метилцеллюлоза, не растворяющаяся в воде. Она содержит всего 3—4% метоксильных групп.

Хлористый метил CH_3Cl — бесцветный газ с эфирным запахом, т. кип. 23,7°C.

Гетерогенный процесс получения метилцеллюлозы с применением хлористого метила проходит следующим образом. Вначале получают щелочную целлюлозу из хлопковой или древесной целлюлозы. Затем следует процесс метилирования в автоклаве, снабженном холодильником и обогревом. Процесс проходит быстро при 70°C и давлении 6—8 кгс/см². Наряду с метилированием (как и при этилировании) протекает побочная реакция омыления. Полученную метилцеллюлозу промывают и сушат.

Водорастворимая метилцеллюлоза применяется в качестве клеящего материала, пенообразователя и эмульгатора, в фармацевтической промышленности, полиграфическом производстве и т. д. Перед обычными клеящими материалами типа крахмала и белковых клеев метилцеллюлоза имеет то преимущество, что не поддается гниению и обладает большей адгезией и связующей способностью.

В последние годы большое распространение получила *карбоксиметилцеллюлоза*, которую получают при взаимодействии щелочной целлюлозы и хлоруксусной кислоты (или ее солей) по схеме:



где $x = 0,5—1,5$.

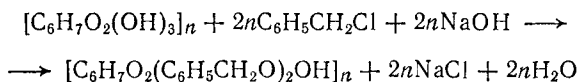
Натриевые соли карбоксиметилцеллюлозы хорошо растворимы в воде и используются для проклеивания бумаги, в качестве загусток и как моющие средства. Сама карбоксиметилцеллюлоза в воде плохо растворима и выделяется из щелочных растворов при их подкислении.

Бензилцеллюлоза

Бензилцеллюлоза представляет собой эфир целлюлозы и бензилового спирта $C_6H_5CH_2OH$, получаемый воздействием бензилхлорида на алкалицеллюлозу.

Бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$ — бесцветная жидкость с очень сильным запахом, плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$, пары которой раздражают слизистую оболочку и вызывают слезотечение. Кипит при 179 и замерзает при -39°C , легко растворяется в спирте и других органических растворителях и не растворяется в воде. Бензилхлорид отличается большой реакционной способностью и неустойчив к нагреванию. В присутствии некоторых металлов (например, железа, чугуна, бронзы, олова, латуни и цинка) способен осмоляться. Поэтому наиболее подходящими материалами для изготовления реакторов являются никель и серебро.

Процесс бензилирования идет по реакции:



Получается дибензилцеллюлоза $[C_6H_7O_2OH(C_6H_5CH_2O)_2]_n$.

Одновременно проходит процесс омыления бензилхлорида с получением бензилового спирта $C_6H_5CH_2OH$ и дибензилового эфира $C_6H_5CH_2OSCH_2C_6H_5$.

Готовая бензилцеллюлоза — белый или желтоватый порошок, иногда со слабым запахом горького миндаля, вызванным присутствием пластификаторов.

Физико-механические свойства бензилцеллюлозы зависят от степени замещения и вязкости.

Свойства дибензилцеллюлозы

Плотность, г/см^3	1,2
Прочность при растяжении, кгс/мм^2	4,0—5,5
Ударная вязкость, $\text{кгс}\cdot\text{см/см}^2$	1,8
Относительное удлинение при разрыве, %	6—25
Твердость по Бринеллю, кгс/мм^2	7,0
Теплостойкость по Мартенсу, $^\circ\text{C}$	52—60
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	145—170
Температура разложения, $^\circ\text{C}$	130—160
Водопоглощение за 24 ч, %	0—0,5
Электрическая прочность, кВ/мм	104—110

Из приведенных данных следует, что бензилцеллюлоза представляет собой нетеплостойкий материал с невысокими механическими свойствами. Весьма ценным свойством бензилцеллюлозы является исключительная водостойкость, определяющая ее высокие электроизоляционные свойства. Бензилцеллюлоза обладает большой адгезионной способностью к металлам, дереву, бумаге и поэтому широко применяется для изготовления антикоррозионных и электроизоляционных лаков и для покрытия бумаги водонепроницаемой пленкой.

Основное применение бензилцеллюлозы — изготовление кабельной оболочки. Последняя по морозостойкости и эластичности уступает пластикатной оболочке, но превосходит ее по электроизоляционным свойствам и термостабильности.

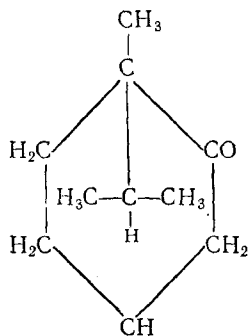
ПЛАСТМАССЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

ЦЕЛЛУЛОИД

Сырье

Целлулоид, старейшая пластическая масса, разработанная еще в 70-х годах XIX в., представляет собой твердое упругое вещество, получаемое пластификацией коллоксилина камфорой. Наряду с камфорой применяются другие пластификаторы, например дибутилфталат и касторовое масло. В зависимости от назначения целлулоида различна и рецептура, но основным сырьем являются коллоксилиновая нитроцеллюлоза, камфора, этиловый спирт, дибутилфталат, касторовое масло и красители. Дибутилфталат и касторовое масло применяются совместно с камфорой для некоторых сортов целлулоида повышенной мягкости, например предназначенных для получения выдувных изделий, спирт же облегчает пластификацию нитроцеллюлозы камфорой.

Камфора $C_{10}H_{16}O$ представляет собой кетон циклического строения.



Это кристаллический белый порошок с т. пл. $178-179^{\circ}C$, легко возгоняющийся; при повышенной температуре легко растворяет нитроцеллюлозу, а на холоду — только в присутствии спирта и некоторых других растворителей.

В качестве пластификатора может применяться как натуральная, так и синтетическая камфора.

Натуральную камфору получают перегонкой с водяным паром листьев, ветвей и измельченной древесины камфорного лавра, а синтетическую — из скипидара и пихтового масла.

Целлулоид частично выпускается прозрачным неокрашенным, но гораздо чаще — окрашенным. Окрашивание можно проводить в смесителе и на вальцах органическими и минеральными красителями.

Очистка смесителя от окрашенного целлулоида (при переходе на другой цвет) весьма затруднительна, поэтому органические красители, которые легко смешиваются с целлулоидом, вводят на вальцах.

Производство целлулоида

Технологический процесс производства листового целлулоида (рис. 80) состоит из следующих стадий: 1) смешение компонентов; 2) фильтр-прессование; 3) вальцевание и раскатка; 4) блок-прессование; 5) строжка блоков в листы; 6) провялка и сушка листов; 7) прямление и полировка; 8) обрезка по формату.

1. Перемешивание коллоксилина с пластификаторами и этиловым спиртом производят в двухлопастном смесителе.

В смеситель, нагретый до 80—90 °С, загружают камфору, часть спирта и часть коллоксилина. После непродолжительного перемешивания и частичной желатинизации добавляют остальной коллоксилин и спирт. Загрузка коллоксилина частями облегчает

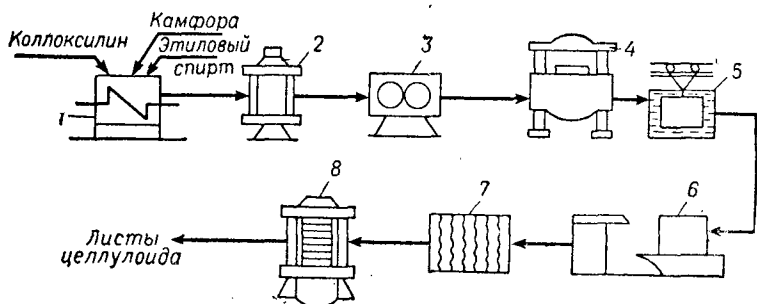


Рис. 80. Схема производства целлулоида:

1 — смеситель; 2 — фильтр-пресс; 3 — вальцы; 4 — блок-пресс; 5 — водной бассейн; 6 — строгальная машина; 7 — сушилка; 8 — этажный пресс.

процесс смешения, так как при желатинизации объем загрузки уменьшается.

Примерная рецептура загрузки (вес. ч.):

Нитроцеллюлоза с содержанием N 10,7—10,8% (в пересчете на сухую массу)	100
Камфора	40
Спирт (включая содержание в нитроцеллюлозе)	80
(Спирто-камфорный раствор можно приготовить отдельно, вне смесителя)	

Перемешивание продолжается около 2—3 ч (не считая загрузки и выгрузки). Температура перемешиваемой массы примерно 70 °С. Обогрев производится горячей водой. В процессе смешения происходит желатинизация нитроцеллюлозы спирто-камфорным раствором и образование тестообразной массы.

2. Перемешанную массу выгружают из смесителя и подвергают фильтр-прессованию для очистки от механических примесей. Профильтрованная масса попадает в расположенный под столом приемник. Если нитроцеллюлоза сильно загрязнена, то фильтрование повторяют.

3. После фильтрования массу подают на вальцевание. Целью вальцевания является дальнейшая гомогенизация массы и удаление части растворителя. Масса при вальцевании уплотняется примерно от 1,23 до 1,28 г/см³. Вальцевание проводится на смесительных

вальцах. Последние представляют собой два горизонтальных стальных пустотелых валька, снабженных внутри дырчатой трубой для подвода горячей или холодной воды. Температура переднего рабочего валька 60—70, а заднего не больше 45 °С. Вальцы капсьюлируются металлическим кожухом, из которого спирто-воздушная смесь отсасывается на рекуперацию.

Провальцованную массу снимают в виде кусков со смесительных и подают на раскаточные вальцы, значительно меньшие по размерам и работающие обычно без подогрева. Раскатка состоит в 6—10-кратном пропускании целлулоида через зазор и получении целлулоидной пластины равномерной толщины. Раскатанные пластины подвозят на тележках к блок-прессу.

4. Блок-пресс представляет собой двух- или четырехколонный гидравлический пресс с верхним и нижним давлением. В нижней части пресса расположен стальной цилиндр, в котором движется по вертикали чугунный или стальной плунжер. Над плунжером укреплена горизонтальная плита — стол или поддон, — которая входит снизу в прямоугольную стальную коробку — матрицу и является ее подвижным днищем. Внутри поддона имеются каналы для пуска горячей или холодной воды. Внутренние стенки матрицы выложены стальными обогреваемыми плитками, внутри которых также имеются каналы.

Раскатанные пластины целлулоидной массы загружают на поддон и подают давление, которое вначале составляет 50 кгс/см², а к концу прессования повышается до 150 кгс/см². Температура прессования поддерживается от 60 до 90 °С. Длительность прессования ~ 4 ч.

Затем пускают охлаждающую воду в течение 4 ч; происходит распрессовка и выгрузка целлулоидного блока, который поступает на дополнительное охлаждение в водных бассейнах. Охлажденный блок поступает на строжку.

5. Строжку блока на листы производят на строгальной машине. Последняя состоит из станины, по которой на салазках возвратно-поступательно движется стол. По направлению рабочего хода стола на той же станине установлен на двух опорах суппорт, несущий стальной нож для срезания листов с блока. Нож опускается после каждого рабочего хода стола на толщину срезанного листа. В зависимости от назначения срезанные листы имеют обычно толщину от 0,2 до 10 мм.

6. Полученные после строжки целлулоидные листы недостаточно жестки, так как содержат 12—13% спирта, поэтому их подвергают провялке и сушке. Провялку проводят в специальных провялочных камерах, в которых поддерживается комнатная температура и работает вытяжная вентиляция с отводом спирто-воздушной смеси в отделение рекуперации спирта. При провялке содержание спирта уменьшается примерно до 6%.

Дальнейшее удаление спирта производится в сушильных камерах, куда закатывают тележки с подвешенными целлулоидными листами. В камеры подают воздух, нагретый до 45—50 °С.

7. При провялке и сушке целлулоидные листы коробятся. Поэтому высушенные листы подвергают выпрямлению на этажных прессах мощностью 3000 т и выше. Выпрямление проводят при давлении на целлулоидный лист 50 кгс/см² при 80—90 °С в течение 5—10 мин. Если требуется блестящая полированная поверхность листов, то лист полируют. Полировку проводят на тех же этажных прессах, но каждый лист целлулоида соприкасается полируемой поверхностью с латунными полированными пластинами или пластинами из нержавеющей стали. Полировка требует более высокой температуры и давления, чем выпрямление.

Техника безопасности в производстве целлулоида

Наличие в воздухе спиртовых паров и легкая воспламеняемость целлулоида делают производство целлулоида особо опасным в пожарном отношении. Помимо пожарных гидрантов, огнетушителей и др. целлулоидные цеха имеют ряд специальных противопожарных приспособлений. Цех оборудован спринклерной системой, т. е. под потолком установлены водяные трубы, снабженные заглушками из легкоплавких материалов. При воспламенении целлулоида заглушка плавится, а вода заливают горящий целлулоид. Кроме того, в отделении смешения имеется дренчерная система, создающая водяную завесу при воспламенении целлулоида.

Силовая и осветительная электропроводка, а также электродвигатели, осветительная и пусковая арматура должны быть взрывозащищенными.

Имеются специальные правила, предусматривающие предотвращение травматизма при обслуживании вальцов и смесителей. Вальцы снабжены приспособлением для остановки вращающихся валков.

Свойства и применение целлулоида

Основные сорта целлулоида: технический прозрачный, технический белый и галантерейный.

Технический целлулоид применяется для изготовления шкал и других частей измерительных приборов, линеек, угольников и др.

Значительную часть галантерейного целлулоида составляет так называемый художественный целлулоид, который характеризуется в основном многоцветной окраской и красивым внешним видом.

Свойства целлулоида

Плотность, г/см ³	1,3—1,5
Прочность, кгс/см ²	
при растяжении	600—725
при изгибе	600
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	100—115
Относительное удлинение, %	25—40
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	6
Теплостойкость по Мартенсу, °С	40
Водопоглощение за 24 ч, %	2
Диэлектрическая постоянная	6,7—7,9
Электрическая прочность, кВ/мм	12—31

Целлулоид можно штамповать при 90—105°C (температура его размягчения). Термостабильность, химическая стойкость и растворимость целлулоида соответствуют аналогичным свойствам коллоксилина.

При длительном воздействии тепла или света нитроцеллюлоза в целлулоиде начинает разлагаться с выделением окислов азота. Эта реакция является экзотермической и вызывает повышение температуры. При 140°C разложение идет уже довольно быстро и может привести к самовозгоранию целлулоида. Температура воспламенения ~170°C. Поэтому нельзя допускать длительного воздействия на целлулоид тепла и прямого солнечного света. При сгорании целлулоида образуются ядовитые газы.

Ввиду легкой воспламеняемости применение целлулоида все более ограничивается.

ЭТРОЛЫ

Формовочные композиции (гранулы и порошки) на основе эфиров целлюлозы, содержащие часто значительное количество минерального наполнителя, называются этролами. Промышленное значение имеют в настоящее время этролы на основе этилцеллюлозы, ацетата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы и нитроцеллюлозы.

Ацетилцеллюлозный этрол

Основным сырьем в производстве ацетилцеллюлозного этрола является вторичный ацетат целлюлозы, содержащий 52—54% связанной уксусной кислоты.

Пластификаторами часто служат фталаты и фосфаты; красители применяют как неорганические (охра, литопон, сурик), так и органические (анилиновые); добавляют также смазку (олеиновую кислоту и др.).

Ацетилцеллюлозный этрол производится двумя способами: шнековым и вальцовым. При вальцовом способе, применяемом реже, добавляют растворители, облегчающие пластификацию ацетилцеллюлозы.

Шнековый способ производства ацетилцеллюлозного этрола заключается в следующем (рис. 81). Ацетат целлюлозы с содержанием уксусной кислоты 50—54% подают пневмотранспортом в бункер-циклон 2 и затем на вибрационное сито 5. Крупную фракцию подают на дробилку 7 и после измельчения возвращают на вибросито. Мелкую фракцию из бункера 6 подают пневмотранспортом через бункер-циклон 8 и весы 9 в двухстадийный смеситель 10, в котором ее смешивают с пластификаторами (фталаты и фосфаты), смазкой и красителем. Смесь подают в экструдер 11, где она пластицируется при температуре цилиндра 145 в начале и 180°C в конце его. Температура головки 200—210°C. Из головки

этрол в виде ленты подают в дробилку-гранулятор 13, после которого гранулы проходят выбросито 14 и упаковываются в мешки.

Аналогично изготавливают этролы на основе ацетобутирата целлюлозы. Различие заключается в рецептуре и температурном режиме.

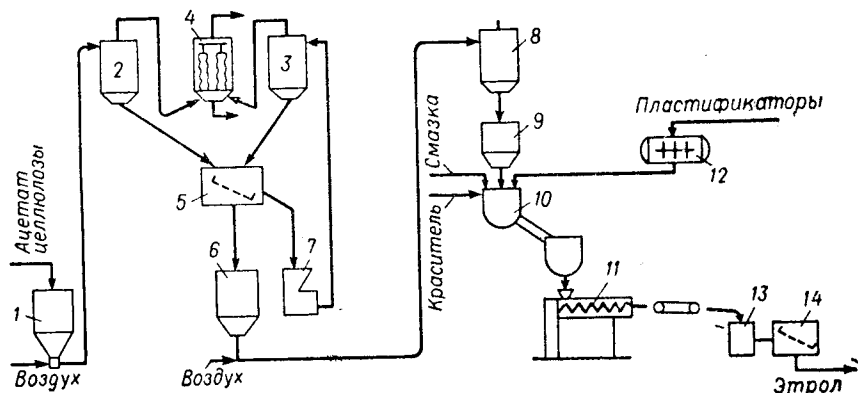


Рис. 81. Схема шнекового способа производства ацетилцеллюлозного этрола:

1, 6 — бункер; 2, 3, 8 — бункер циклон; 4 — рукавный фильтр; 5, 14 — сито; 7, 13 — дробилка; 9 — автоматические весы; 10 — двухстадийный смеситель; 11 — экструдер; 12 — смеситель.

Основное назначение ацетилцеллюлозного этрола — изготовление штурвальной оболочки, ручек управления, кнопок, щитков и других мелких деталей управления легковых автомобилей.

Этилцеллюлозный этрол

Технологический процесс производства этилцеллюлозного этрола состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья; 2) смешение компонентов; 3) шнек-прессование или вальцевание; 4) измельчение.

Основное сырье: этилцеллюлоза, пластификаторы (дибутилфталат и дибутилсебацинат), стабилизаторы (дифениламин или окись кальция), смазывающие вещества (стеарин или соли стеариновой кислоты) и красители (титановые белила, сажа, нигрозин и др.). Иногда для повышения блеска и плотности добавляют смолы (например, копал). Черный этрол с минеральным наполнением изготавливается, например, по следующей рецептуре (вес. ч.):

Этилцеллюлоза	100
Фталаты спиртов C_7-C_9	8
Дибутилсебацинат	8
Стеарин	2
Дифениламин	2
Барит (наполнитель)	20
Сажа	2
Нигрозин	3
Копал	10

1. Подготовка сырья заключается в измельчении смолы, просеивании твердых компонентов и протирании смазки через сетку.

2. Смешение компонентов проводится в охлаждаемом смесителе в течение 2 ч, после чего смесь подают на шнек-машину или на вальцы. В этих аппаратах, снабженных обогревающими приспособлениями, происходит размягчение композиции, желатинирование этилцеллюлозы, гомогенизация и уплотнение массы.

Более перспективным является шнековый метод, аналогичный применяемому для ацетилцеллюлозы, причем процесс обработки ведут при температуре корпуса 125, а головки 140 °С. Из шнек-машины масса выходит в виде прутков, которые на выходе разрезаются вращающимися ножами на гранулы.

Переработку этилцеллюлозного этрола в изделия осуществляют методом литья под давлением. Этилцеллюлозный этрол применяется для изготовления автоштурвальной облицовки и других деталей автомобильного управления.

Нитроцеллюлозный этрол

Основное сырье для производства нитроцеллюлозного этрола: водный коллоксилин с содержанием воды 30%, наполнитель смешанный (кизельгур и хлопковые очесы). Пластификаторами являются фталаты, смазкой — стеарин, а красителем — нигрозин. В качестве стабилизатора нитрата целлюлозы применяется дифениламин.

Технологический процесс получения нитроцеллюлозного этрола состоит из стадий: 1) смешение, 2) вальцевание, 3) измельчение и просеивание этрольного порошка.

1. Смешение проводится в двухлопастном смесителе без обогрева, так что достигается лишь механическое перемешивание компонентов.

2. Навеску порошка загружают на горячие вальцы и, когда начнется желатинизация, добавляют отвешенное количество кизельгура. Вальцуют при температуре горячего вальца 110 °С, а более холодного — на 10 °С ниже (для удержания массы на рабочем вальке).

3. Свальцованный этрол снимают в виде листов неправильной формы, твердеющих при охлаждении. Этрол измельчают на зубчатых, а затем на гладких вальцах и просеивают.

Нитроцеллюлозный этрол применяется в основном для пресования облицовки штурвалов грузовых автомашин. Частично используется для изготовления ручек управления и радиоприемников, телефонных наушников и некоторых других деталей, применяемых в технике слабых токов.

Вследствие горючести, отсутствия термостабильности и морозостойкости нитроцеллюлозный этрол является материалом невысокого технического качества.

Свойства этролов и режимы их переработки

	Нитроцеллюлозный этрол	Ацетилцеллюлозный этрол	Этилцеллюлозный этрол
Плотность, г/см ³	—	1,4	1,2
Прочность при изгибе, кгс/см ²	—	500—550	400
Ударная вязкость, кгс/см ² . .	4,5	35	20
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	4,0	4,0—4,5	6,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	—	40—45	40
Температура разложения, °С	168	—	—
Водопоглощение за 24 ч, %	2	0,5—0,8	0,8
Содержание влаги и летучих, %	2,0	1,7—3,0	1,0
Текучесть, мг/с	—	9—5	10

Режим прессования

Температура, °С	120—125	110—125	145—155
Удельное давление, кгс/см ²	150—300	100—300	250—300
Охлаждение под давлением до температуры, °С	40—50	40—50	40—50

Режим пресс-литья

Температура, °С	—	150—200	190—200
Удельное давление, кгс/см ²	—	800—2000	800—2000

ЛИТЕРАТУРА

ОБЩАЯ

- Архангельский Б. А. Пластические массы. Л., Судпромгиз, 1961, 720 с.
- Барг Э. И. Технология синтетических пластических масс. Л., Госхимиздат, 1954. 655 с.
- Берлин А. А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров. М., Госхимиздат, 1954. 191 с.
- Брацыхин Е. А. Технология пластических масс. Л., Госхимиздат, 1963. 400 с.
- Гарбар М. И., Расстанин Н. В. Пластмассы и синтетические смолы в строительстве. М., Госстройиздат, 1960. 263 с.
- Завгородний В. К., Механизация и автоматизация переработки пластических масс. М., Машгиз, 1970. 596 с.
- Левин А. Н., Безходарный Н. Ф., Оборудование заводов пластических масс. М. — Л., Госхимиздат, 1950. 267 с.
- Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М., Госхимиздат, 1960. 574 с.
- Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. Л., «Химия», 1966. 768 с.
- Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М., «Химия», 1967. 411 с.
- Справочник по пластическим массам. Под редакцией Гарбара Н. И. Ч. I и II. М., «Химия», 1959. 510 с.
- Технология пластических масс. Под редакцией Коршака В. В. М., «Химия», 1972. 596 с.
- Юккельсон И. И. Технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1968. 846 с.

К введению и I части

- Бернхард Т. Э. Переработка термопластичных материалов. М., «Химия», 1965. 746 с.
- Гарбар М. И. Пластические массы в народном хозяйстве. М., Госхимиздат, 1958. 67 с.
- Каргин В. А., Слонимский Г. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Изд. МГУ, 1967. 231 с.
- Ревзин И. И. Пластмассы в медицине. М., Медгиз, 1957. 57 с.
- Северс Э. Г. Реология полимеров. М., «Химия», 1966. 148 с.
- Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. 586 с.

К II части

- Левин А. Н., Арбитман С. М., Полиэтилен и полипропилен. М., Госхимиздат, 1961. 211 с.
- Решетов А. Н., Макарова Е. И. Полиизобутилены и применение их в технике. Л., Госхимиздат, 1952. 128 с.
- Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные, т. I и II. М. — Л., Изд. АН СССР, 1960. 552 с. и 867 с.

- Фабрикант Т. Л., Вольтман В. Л. Асбовинил и его применение в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1958. 79 с.
- Чегодаев Д. Д., Наумов З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л., Госхимиздат, 1960. 192 с.
- Шуцкий С. В., Пуркин В. С. Винилпласт. Л. — М., Госхимиздат, 1953. 148 с.
- Хрулев М. В. Поливинилхлорид. М. — Л., «Химия», 1964. 263 с.

К III части

- Андрянов К. А. Кремнийорганические соединения. М., Госхимиздат, 1955. 520 с.
- Егоров И. А., Назарова М. И. Фаолит М. — Л., Госхимиздат, 1946. 56 с.
- Киселев Б. А. Стеклопластики. М., Госхимиздат, 1961. 240 с.
- Козлов Н. Ф., Шалун Г. Б. Декоративный слоистый пластик. Л., Госхимиздат, 1961. 79 с.
- Салдадзе К. М. Ионообменные смолы. М., Изд. АН СССР, 1959. 55 с.
- Хопф Г., Мюллер А., Венчер Ф. Полиамиды. М., Госхимиздат, 1953. 452 с.
- Штрайхман Г. А., Альшиц И. М. Полиэфирные стеклопластики. Л., Изд. ЛДНТП, 1960. 51 с.

К IV главе

- Ушаков С. Н., Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, Госхимиздат, 1941. 502 с.
- Седлис В. И. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Л., Госхимиздат, 1953. 116 с.
- Роговин З. А. Химия целлюлозы. Л., «Химия», 1972. 519 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- АБС-сополимеры 88, 89
Адипиновая кислота 275
Акриловая кислота 137
 полимеры 137
 эфиры 137
Акрилонитрил 138
АКР-7 композиция 143
Активаторы 38, 77, 255
Алифатические эпоксидные смолы 268
Алкалцеллюлоза см. Щелочная цел-
люлоза
Алкидные смолы 248
Алкил(арил)хлорсиланы 297
Алкилмедьхлорид 298
Аллиловый спирт 143, 144
 полимеризация 144
 получение 144
 эфиры 144
Алфиновые катализаторы 41
Альвар см. Поливинилэтилат
Альдегиды 155 сл.
Алюмосиликаты 291
Аминопласты 229 сл.
 исходное сырье 229
 непрерывный способ получения 236
 периодический способ получения
 233
 применение 235, 236
 свойства 237
 слоистые 238, 239
Аморфные структуры 20 сл.
Амфотерные иониты 289
Анид см. Полигексаметиленадипамид
Аниноформальдегидные смолы 242
 получение 243
 применение 243
Аниониты 289 сл., 293, 294
 АВ-16 290
 АВ-17 290
 сильноосновные 290
 слабоосновные 290
 ЭДЭ-10п
Аральдит 266
Арктилит 219
Армированные пластмассы 268 сл.
Асбест 179, 180
Асбовинил 149, 150
Асболит 213, 214
Асборезиты 186, 203 сл.
 получение 203
Асборезиты
 применение 204
 свойства 204
Асботекстолит 213, 214
АСТ-Т масса 142
Атактические полимеры 10, 17
Ацеталирование 152 сл.
 двухванный способ 133
 однованный способ 133
Ацетальдегид 130
Ацетаты целлюлозы 314 сл.
 получение 316 сл.
Ацетилен 11, 149
Ацетилирование 318
Ацетобутират целлюлозы 326 сл.
Ацетонциангидрин 139
Бакелитовая мука 184
Бегуны 201
Бекмановская перегруппировка 276
Бензилхлорид 334
Бензилцеллюлоза 333, 334
Беспрессовый метод получения пенопо-
листирола 91
Бингама тело 34
Бисерная полимеризация см. Суспензи-
онная полимеризация
Блок-пресс 337
Блоксополимеры 53 сл.
Блочный метод полимеризации 46
Бутвар см. Поливинилбутираль
БФ-клеи 135
Вальцовый метод изготовления пресс-
порошков 187
Вальцы 187
 непрерывного действия 170, 171
 периодического действия 187, 188
Винилацетат 124 сл.
 полимеризация 124 сл.
 непрерывная 125
 периодическая 120
 суспензионная 128
 эмульсионная 128
Винилацетилен 149
Винилденхлорид 114, 115
 свойства 115
 сополимеры 115

Винилирование 136
Винилиты 100, 113
Винилон 131
Винилфторид 123
Винилхлорид 92 сл.
 полимеризация 93 сл.
 блочная 93
 суспензионная 98 сл.
 эмульсионная 95 сл.
 получение 92, 93
Винипласт 9, 108
 применение 111, 112
 производство 108 сл.
 свойства 112
 сепараторы 112
 стержни 110
 трубы 110
Винол 131
Витон 123
Волян 181
Вторичный ацетат целлюлозы 315
Вязкость характеристическая 25
Вязкость эффективная 31
Вязкотекучее состояние полимеров 23

Гексаметилендиамин 275
Гексаметилентетрамин 156
Гексафторпропилен 123
Гексилфенол 155
Гексозаны 309
Гель-эффект 93
Гемицеллюлозы 309
Герколитовый метод пропитки 216
Гетерополиконденсация 55
Гетинакс 214, 215
 получение 214, 215
 применение 215
 свойства 215

Гидрид алюминия 65
Гидроперекись изопропилбензола 37
Гидрохинон 46
Гилены 285
Гипохлорит натрия 310
Глифталевые смолы 249
Глицерин 246
Глобулы 21
Гомополиконденсация 55
Гомополимеризация 35
Гранулирование полиэтилена 70
Графит молотый 184
Гука тело 34

Дакрон см. Полиэтилентерефталат
Декоррозит 200
Делинт 309
Дельрин см. Полиформальдегид
Деполимеризация 28
Десмодуры 285

Деструкция 26
 механическая 26
 термическая 26
 фотохимическая 27
 химическая 27
Деформация 28
 высокоэластическая 31, 32
 пластическая 31
 упругая 31
Диакон 143
Диан см. Дифенилолпропан
Дибутилфталат 164
Дивинилацетилен 149
Диизоцианаты 284
Диметилглюкозамин 231, 232
Диоктилфталат 104
Дисилан 296
Дифениламин 148
Дифенилолпропан 261
Дифлон см. Поликарбонат
Дициандиамид 220
Диэлектрическая проницаемость 196
Диэпоксид 261
Диэтиленгликоль 246
Диэтилсульфат 331
Древесноволокнистые плиты 220, 221
Древесностойкие пластики (ДСП) 220
Древесностружечные плиты 220

Жесткие пенополиуретаны 286
Живущие полимеры 54
Жидкие силиконы 303

Закалка полимеров 20
Замасливатели 181
Замедлители 45, 46

Идитол 168
Изобутилен 77
Изофактические полимеры 17, 18
Изофталевая кислота 247
Изоцианаты 284
Ингибиторы 45, 46
Индекс течения 31
Иницирование 37, 38
Ионитовые мембраны 295, 296
Иониты 289
 получение 292
 применение 294
Иономеры 73, 74

Каландр четырехвалковый 105, 106
Камфора 335
Каолин 184
Капролактан 295, 296
Капролон 281
Капрон см. Поликапролактан

- Карбамид см. Мочевина
 Карбинольный клей 136, 137
 Карбоксиметилцеллюлоза 333
 Катиониты 289 сл.
 КУ-1 290
 КУ-2 290
 ОФСК 292
 ПФСК 292
 сильнокислотные 290
 слабокислотные 290
 Каучуки
 СКН 49
 СКС 49
 Кизельгур 184
 Классификация пластмасс 12, 13
 «Ко-кнетер» 194, 195
 Коллоксилин 312
 Компаунды эпоксидные 267
 Константа сополимеризации 50
 Конформация 17, 18
 Крезолы 153 сл.
 Кремнийорганические полимеры 10, 296
 каучуки 303, 304
 лаки 301, 302
 получение 299 сл.
 применение 304 сл.
 свойства 304
 Кристаллические полимеры 20 сл.
 Ксилонолы 154
 Ксилит 247
 Купрен 149

 Лавсан см. Полиэтилентерефталат
 Лакированная бумага 215, 216
 Латексная полимеризация см. Эмульсионная полимеризация
 Лексен см. Поликарбонат
 Лигнин 309
 Лигнофоль 219
 Линтер 309
 Литопон 184
 Люсайт 143

 Макролон см. Поликарбонат
 Макромолекула 15 сл.
 Маленновый ангидрид 248
 Марлекс 68
 Масляная кислота 326
 Масляный альдегид 132
 Масляный ангидрид 326
 Меламин 230, 232
 Меламиноформальдегидные смолы
 230 сл.
 Мерсеризация 309
 Метакриловая кислота 139
 получение 139
 эферы 139
 Металлорганические катализаторы 41, 42

 Метилат натрия 251
 Метилениланлин 242
 Метиленгликоль 156
 Метиленмочевина 231
 Метиленовая связь 233
 Метиленхлорид 317
 Метиленэфирная связь 233
 Метилметакрилат 134 сл.
 полимеризация 134 сл.
 блочная 140
 суспензионная 141
 эмульсионная 140
 получение 139
 Метилцеллюлоза 333
 водорастворимая 333
 щелочерастворимая 333
 Микафолый 249
 Микробаллоны 184
 Мипластовые сепараторы 112
 Мипора 239 сл.
 получение 239
 применение 239
 Молекулярный вес определение 26
 Монолит 198
 Мономер ФА 228, 229
 Монометилломочевина 230, 232
 Мочевина 229, 230
 Мочевиноформальдегидные смолы
 230 сл.
 клеи 241
 лаки 242
 МФ-17 241, 242
 пресс-порошки 233 сл.
 Мука древесная 179
 Мумия 184
 Мыло «монополь» 203

 Найлон см. Полигексаметиленадипамид
 Наполнители 179
 Насыщенные полиэфиры 248 сл.
 Некаль 82
 Ненасыщенные полиэфиры 254 сл.
 получение 256, 257
 применение 256
 свойства 258
 Нитратор 313
 Нитрование целлюлозы 312
 Нитроцеллюлоза 312
 получение 313, 314
 свойства 312
 Новолачные смолы 157 сл.
 получение 162 сл.
 применение 168

 Обесфеноливание 178
 Обменная емкость 289
 Обрыв цепи 40, 41
 Окислительно-восстановительные системы 38

- Окиснохромовые катализаторы 69
Окись этилена 246
Оксидифенил 155
Олеиновая кислота 185
Олигомеры 15
Органические полупроводники 130
Органические стекла 142
Орлон 138
 черный 139
Отвердители 184, 185
Отверждение эпоксидных смол 264
 аминами 265
 фталевым ангидридом 265
- Пан см. Полиакрилонитрил
Пап-машина 217
Паральдегид 130, 134
Параформ 156
Париден см. Поли-п-ксилилен
Пеларгон 282
Пенопласты 289
 поливинилхлоридные 107 сл.
 полистирольные 89 сл.
- Пенополиуретаны 285 сл.
 жесткие 286, 287
 получение 286, 287
 свойства 286
 эластичные 286, 288
- Пентапласт 144 сл.
 получение 144
 применение 145
 свойства 145
- Пентаэритрит 145
Пентон см. Пентапласт
Передача цепи 39, 41
Перекись бензоила 37
Перекись лаурила 37
Перенос цепи см. Передача цепи
Пермутиты 291
Перхлорвинил 113, 114
Петрова контакт 240
Пироксилин 312
Плавкие фторопласты 123
Пластикат 100 сл.
 кабельный 101 сл.
 планка 104 сл.
- Пластификаторы 100 сл.
 ВИСФ 101
 ВСФ 101
- Пластификация 27 сл.
Пластичность 3
Пластомер Канавца 146
Плексиглас 143
Полиакрилаты 9, 12, 137 сл.
Полиакрилонитрил 138 сл.
 получение 138
 свойства 138
- Полиамидокислота 283
Полиамиды 10, 274 сл.
 исходное сырье 275
- Полиамиды
 получение 278 сл.
- Полиарилаты 254
Полибутилен 77
Поливинилацетат 124 сл.
 кислотное омыление 128
 клен 127
 лаки 127
 получение 124, 125
 свойства 127
 щелочное омыление 128
- Поливинилбутираль 135
 получение 135
 применение 135
 свойства 135
- Поливинилиденхлорид 114, 115
Поливиниловый спирт 19, 127 сл.
 ацетаги 131 сл.
 получение 128
 применение 131
 свойства 130
- Поливинилхлорид 9, 72 сл.
 получение 93 сл.
 свойства 100
- Поливинилциклогексан 77
Поливинилэтилен 144
Полигликольмалеинаты 255 сл.
 ПН-1 258
- Полидисперсность 24
Полиизоамилал 77
Полиизобутилен 77 сл.
 получение 77 сл.
 свойства 79, 80
- Полиимиды 283
Поликапролактан 279 сл.
Поликарбонаты 251 сл.
 получение 252
 применение и свойства 253
- Поликонденсация 55 сл.
 кинетика 56
 обратимая 57
 средняя степень 56
- Полимеризация 35 сл.
 бисерная см. суспензионная
 ионная 39 сл.
 кинетика 43, 44
 латексная 47, 48
 методы 46 сл.
 радикальная 34, 36 сл.
 ступенчатая 42
 суспензионная 48
 факторы 45
 цепная 36
- Полиметилметакрилат 142
 получение 140
 свойства 142
- Полиметилстиролы 85
Полимочевины 288
 получение 288
 применение 289
- Полиоксиметиленгликоль 156

- Поли-*n*-ксилилен 92
 Полипропилен 75 сл.
 переработка 76
 получение 75
 применение 75, 76
 свойства 76
 Полистирол 9, 80 сл.
 применение и свойства 86, 87
 Политетрафторэтилен см. Фторопласт-4
 Политрифторхлорэтилен см. Фторо-
 пласт-3
 Полиуретаны 284 сл.
 получение 284
 применение 285
 свойства 285
 Полифениленоксид 254
 Полиформальдегид 145 сл.
 гомополимер 147
 сополимер 147
 Полихлорстиролы 45
 Полиэтилен 10
 получение при высоком давлении
 60 сл.
 получение при низком давлении
 64 сл.
 получение при среднем давлении
 68 сл.
 применение 74
 свойства 70 сл.
 структура 71
 Полиэтиленгликольадипинаты 101
 Полиэтиленгликольсебацинаты 101
 Полиэтиленполиамины 265
 Полиэтилентерефталат 250, 251
 Полиэфиракрилаты 256
 МГФ-9 258
 ТГМ-3 257, 258
 ТМГФ-11 258
 Полиэфиры 244 сл.
 насыщенные 248 сл.
 ненасыщенные 254 сл.
 Поролон см. Пенополиуретаны
 Порофор 37
 Премиксы 259
 Препреги 258
 Пресс-материалы
 АГ-4В 204
 АГ-4С 204
 К-6 204
 К-Ф-3 204
 Пресс-порошки 186 сл.
 валяковый способ получения 187
 непрерывный 189, 190
 периодический 187 сл.
 влажность 195
 водопоглощение 196
 текучесть 196
 удельный объем 195
 усадка 197
 Пресс-порошок
 К-18-2 198 сл.
 Пресс-порошок
 К-21-22 198 сл.
 ФКП 200
 Промоторы см. Активаторы
 Пропиленгликоль 246
 Пропиточно-сушильная машина 206 сл.
 вертикальная 206, 207
 горизонтальная 214
 Псевдопластические системы 37
 Пульвербакелит 199
 Расшлихтовка 206
 Рашига пресс-форма 196
 Резит 157
 Резитол 157
 Резол 157
 Резорцин 154
 Реологические модели 33 сл.
 Бингама 34
 Гука 33, 34
 Кельвина — Фойгта 33
 Максвелла 33, 34
 Ньютона 33, 34
 Сен-Венана 33, 34
 Реология 28 сл.
 Реопектические материалы 31
 Ровница 180, 182
 Рольный метод пропитки 217
 Рост цепи 41
 Сапик 185
 Саран 100, 105
 СВМ 273
 Себациновая кислота 248
 Силан 296
 Силанола 299
 Силиконы см. Кремнийорганические со-
 единения
 Силоксановая связь 297
 Симметризация 18
 Синдиотактические полимеры 16, 17
 Скорость сдвига 29
 Смолы алкидные 248
 новолачные 157 сл.
 получение 164 сл.
 применение 168
 резольные 157 сл.
 получение 169
 применение 171
 термопластичные 157
 термореактивные 157
 фенолодревесные 173, 174
 фенололитниновые 183, 174
 фенолофурфурольные 173
 эмульсионные 171
 эпоксидные 260 сл.
 Сокатализаторы 40
 Сополимеризация 49 сл.
 константа 50

- Сополимер СН 87, 88
 Сополимеры привитые 50 сл.
 Сопласты 273
 Стабилизаторы эмульсий 48, 49
 Старение пластмасс 27
 Стеарат кальция 161
 Стеарин 185
 Стекловолокниты 186
 Стекловолокно 180
 непрерывное 180
 штапельное 182
 Стекломат 182
 Стеклотекстолит 211 сл.
 Стеклофанера 274
 Стеклохолст 258
 Стеклошпон 274
 Стереорегулярные полимеры 16, 17
 Стильбен 49
 Стирол 80 сл., 91
 полимеризация 81 сл.
 блочная 81
 суспензионная 83
 эмульсионная 82
 получение 80
 свойства 80
 сополимеры 87
 Стирофом 91
 Сшивка полимеров 19
 Сферолиты 21
- Тальк 186
 Текстовинит 106
 Текстолит 205 сл.
 получение 205 сл.
 свойства 211
 трубы 210
 шестерни 210
 Теломеризация 55
 Температура
 потери прочности 121
 стеклования 22, 23
 текучести 24
 хрупкости 24
 Терефталевая кислота 247
 Терилен см. Полиэтилентерефталат
 Термомеханическая кривая 32, 33
 Термообработка смол 157
 Термопластичные смолы 157
 Терморезактивные смолы 157
 Тетрафторметан 116
 Тетрафторэтилен 116
 полимеризация 116
 получение 116
 Тефлон 119
 Тиксотропные материалы 31
 Толулендиизоцианат 284
 Торфяные фенолы 155
 Трехфтористый бор 77
 Триаллилцианурат 256
- Трислан 296
 Триэтилалюминий 65
- Удельное объемное электрическое со-
 противление 197
 Удельное поверхностное электрическое
 сопротивление 197
 Уретаны 284
 Уротропин см. Гексаметиленetetрамин
- Фанерит 219
 Фаолит 221 сл.
 получение 221 сл.
 применение 225
 свойства 225
 термообработка 225
 фитинги 225
 Фенол 151 сл., 163
 замещенный 154
 получение 152 сл.
 свойства 151
 Фенолит 200
 Фенолоальдегидные смолы 163
 диапаратный способ получения
 164
 моноапаратный способ получения
 163
 Фенолоспирты 159, 171
 Фенольные воды 177
 обесфеноливание 178
 утилизация 177
 Фенопласты 9, 151 сл.
 Фикентчера число 100
 Фильтр ионитовый 295
 Фильтр-пресс 336
 Флюон 119
 Флюоретен 121
 Формалин 155 сл., 163
 безметанольный 156
 состав 155
 Формальдегид 155, 158 сл.
 гидратированный 156
 свойства 155
 Формвар см. Поливинилформаль
 Фракционирование полимеров 24, 25
 Фталевый ангидрид 247
 Фторлоны см. Фторопласты
 Фторопласт-3 120 сл.
 переработка 121
 получение 120
 применение 121
 свойства 121, 122
 суспензия 121
 Фторопласт-3М 121
 Фторопласт-4 116 сл.
 переработка и применение 117
 пленка 118
 получение 116
 сварка 120

Фторопласт-4Д 119
Фторуглеродное масло 120
Функциональные группы 52, 244
Фурановые смолы 227 сл.
 получение 227, 228
Фурфуроловый спирт 227
Фурфурол 155, 157
Футеровка фаолитом 225

Хавер 225
Хлопковый пух 309
Хлордиэтилалюминий 65
Хлористый метил 333
Хлористый этил 329
Хлорная кислота 321, 324
Хостафлон 121

Целлулоид 335 сл.
 исходное сырье 335
 применение 338, 339
 производство 336 сл.
 свойства 338

Целлюлоза 307 сл.
 древесная 311
 сульфитная 311
 щелочная 309
 эфиры 311 сл.

Центробежная установка для формования 271
Цианамид 230

Четыреххлористый кремний 293

Шахта сушильная 208
Шнек-машина 191

Шпон древесный 217
Шпредированная ткань см. Текстовинит

Эластомеры 13
Электрическая прочность 196
Электрооакцепторные соединения 40
Электроонодонорные соединения 40
Элементарорганические полимеры 296
Эмульгаторы 46, 47, 48, 95
Эмульсионная полимеризация 46
Энант 282
Эпихлоргидрин 261
Эпоксидные смолы 10, 200
 исходное сырье 200, 201
 получение 261 сл.
 применение 266, 267
 свойства 268

Этилбензол 80
Этилдихлорсилан 298
Этилен 159 сл.
 полимеризация 60 сл.
 при высоком давлении 60
 при низком давлении 64
 при среднем давлении 68 сл.
 теплота полимеризации 63

Этиленгликоль 246
Этилцеллюлоза 9, 328 сл.
Этиноль 149, 150
Этролы 9, 339
 ацетилцеллюлозный 389
 нитроцеллюлозный 341
 этилцеллюлозный 346

Эфиры
 простые виниловые 136
 простые целлюлозы 9, 328 сл.
 сложные целлюлозы 311 сл.

Эфрелон 283

*Евгений
Александрович
Брацыхин*

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Редактор издательства В. И. Позина
Техн. редактор З. Е. Маркова
Корректор Б. Н. Тамаркина
Переплет художника Л. А. Яценко

М-09288. Сдано в набор 23/Х 1973 г. Подп. к печ. 28/III 1974 г.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 3. Усл. печ. л. 22.
Уч.-изд. л. 24,82. Тираж 16 000 экз. Заказ № 842. Изд. № 248. Цена 92 коп.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

92 коп.

86973

04

25874