



для
высшей
школы

Технология пластических масс



Технология пластических масс

Под ред. академика
В. В. КОРШАКА

*ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ*

*Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
«Химическая технология пластических масс»*



Москва
«Химия»
1985

6П7.55

Т38

УДК 678.55(075.8)

Технология пластических масс

Под ред. В. В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1985 — 560 с., ил.

В третьем издании (2-е вышло в 1976 г.), написанном коллективом преподавателей кафедры технологии пластических масс Московского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, приведены сведения об основных закономерностях процессов синтеза полимеров и технологии их получения. Дана подробная характеристика исходного сырья, описаны технологические процессы производства, свойства, а также указаны области применения пластических масс. Издание дополнено современными данными по всем разделам курса.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов химико-технологических вузов. Она может быть полезна инженерно-техническим работникам промышленности пластических масс, сотрудникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций.

560 с., 9 табл., 88 рис., 153 литературных ссылки.

Рецензенты: Зав. кафедрой технологии пластических масс КХТИ им. С. М. Кирова *докт. техн. наук, проф. КУЗНЕЦОВ Е. В.*, Зам. директора по науке НИИПМ *канд. техн. наук ФАЙДЕЛЬ Г. И.*

Т $\frac{2803090100-101}{050(01)-85}$ 101.85

© Издательство «Химия», 1985 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	12
Введение	13
ЧАСТЬ ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ПЕРВАЯ. ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	19
Глава I. Общие закономерности реакций полимеризации	19
Радикальная полимеризация	20
Ионная полимеризация	23
Катионная полимеризация	24
Анионная полимеризация	25
Ионно-координационная полимеризация	28
Ступенчатая полимеризация	30
Способы проведения полимеризации	30
Глава II. Полимеры неперелых алифатических углеводородов и их производных	32
✓ Полиэтилен	32
Краткий исторический очерк	33
✓ Сырье для получения полиэтилена	34
Полиэтилен высокого давления (низкой плотности)	35
Аппаратурное оформление процесса получения полиэтилена высокого давления (низкой плотности)	36
Производство полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе	37
Производство полиэтилена высокого давления в автоклав с мешалкой	39
Полиэтилен низкого давления (высокой плотности)	41
Производство полиэтилена низкого давления (высокой плотности) в газовой фазе	41
Производство полиэтилена низкого давления (высокой плотности) в жидкой фазе	44
Полиэтилен среднего давления (высокой плотности)	46
Свойства полиэтилена	48
Переработка и применение полиэтилена	50
Полипропилен	50
Сырье для получения полипропилена	51
Полимеризация пропилена	51
Производство полипропилена	52
Свойства и применение полипропилена	55
Сополимеры этилена с другими мономерами	57
Полимеры некоторых других α -олефинов	57
Полиизобутилен	59
Производство полиизобутилена	59
Свойства и применение полиизобутилена	59
Техника безопасности при производстве полиолефинов и защита окружающей среды	59
Л и т е р а т у р а	61

Глава III. Полимеры непредельных ароматических углеводородов 61

Полистирол	61
Краткий исторический очерк	62
Сырье для получения полистирола	62
Полимеризация стирола	63
Блочный полистирол	64
Суспензионный полистирол	69
Производство суспензионного полистирола	73
Эмульсионный полистирол	74
Производство эмульсионного полистирола	74
Свойства и применение полистирола	77
Полимеры производных стирола	81
Сополимеры стирола	82
Пенополистирол	84
Получение пенополистирола прессовым методом	84
Получение пенополистирола беспрессовым методом	85
Свойства и применение пенополистирола	88
Техника безопасности при производстве полистирола и защита окружающей среды	90
Л и т е р а т у р а	90

Глава IV. Полимеры галогенпроизводных непредельных углеводородов 91

Поливинилхлорид	91
Краткий исторический очерк	92
Сырье для получения поливинилхлорида	92
Полимеризация винилхлорида	94
Производство поливинилхлорида в массе	95
Производство суспензионного поливинилхлорида	98
Производство эмульсионного поливинилхлорида	102
Производство поливинилхлорида в растворе	104
Свойства поливинилхлорида	104
Сополимеры винилхлорида	106
Пластические массы на основе поливинилхлорида	108
Получение жесткого поливинилхлорида (винипласта)	108
Свойства и применение винипласта	109
Получение мягкого поливинилхлорида (пластика)	109
Вспененный поливинилхлорид	110
Поливинилиденхлорид	111
Производство поливинилиденхлорида	111
Свойства поливинилиденхлорида	112
Полимеры фторпроизводных непредельных углеводородов	112
Политетрафторэтилен	112
Сырье для получения политетрафторэтилена	113
Полимеризация тетрафторэтилена	113
Производство политетрафторэтилена	113
Свойства и применение политетрафторэтилена	115
Политрифторхлорэтилен	116
Сырье для получения политрифторхлорэтилена	117
Полимеризация трифторхлорэтилена	117
Производство политрифторхлорэтилена	117
Свойства и применение политрифторхлорэтилена	117
Сополимеры тетрафторэтилена	118
Поливинилфторид	119
Поливинилиденфторид	120
Техника безопасности при производстве полимеров галогенпроизводных непредельных углеводородов и защита окружающей среды	121
Л и т е р а т у р а	122

Глава V.	Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот (полиакрилаты и полиметакрилаты)	123
	Полимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот	123
	Сырье для получения полимеров акриловой и метакриловой кислот	123
	Полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот	125
	Производство блочного полиметилметакрилата (органического стекла)	125
	Производство суспензионных полиакрилатов и полиметакрилатов	128
	Производство эмульсионных полиакрилатов и полиметакрилатов	129
	Производство полиакрилатов и полиметакрилатов в растворе	129
	Свойства полимеров акриловой и метакриловой кислот	130
	Полиакрилонитрил	132
	Сырье для получения полиакрилонитрила	132
	Полимеризация акрилонитрила	133
	Производство эмульсионного полиакрилонитрила	133
	Производство полиакрилонитрила в водных растворах минеральных солей	135
	Производство полиакрилонитрила в органических растворителях и в массе	135
	Свойства и применение полиакрилонитрила	136
	Полиакриламид	137
	Техника безопасности при производстве полиакрилатов и полиметакрилатов и защита окружающей среды	138
	Л и т е р а т у р а	138
Глава VI.	Полимеры сложных и простых виниловых эфиров	139
	Поливинилацетат	139
	Сырье для получения поливинилацетата	140
	Полимеризация винилацетата	140
	Производство поливинилацетата	141
	Свойства и применение поливинилацетата	146
	Полимеры простых виниловых эфиров	147
	Получение простых виниловых эфиров	147
	Производство полимеров простых виниловых эфиров	148
	Свойства и применение полимеров простых виниловых эфиров	149
	Техника безопасности при производстве полимеров сложных и простых виниловых эфиров и защита окружающей среды	150
	Л и т е р а т у р а	151
Глава VII.	Полимеры на основе производных этилена со сложными заместителями	151
	Поливинилкарбазол	151
	Производство поливинилкарбазола	152
	Свойства и применение поливинилкарбазола	152
	Поливинилпиридины	153
	Кумароно-инденовые полимеры	155
	Производство кумароно-инденовых полимеров	156
	Свойства и применение кумароно-инденовых полимеров	157
	Техника безопасности при производстве полимеров сложных замещенных этилена и защита окружающей среды	158
	Л и т е р а т у р а	158

Глава VIII. Простые полиэфирь	159
Полиформальдегид	159
Краткий исторический очерк	159
Исходное сырье для получения полиформальдегида	159
Полимеризация формальдегида	162
Производство полиформальдегида из мономерного формальдегида (гомополимера)	165
Производство сополимера формальдегида с 1,3-диоксоланом	167
Полимеризация триоксана	168
Свойства, переработка и применение полиформальдегида	171
Полиалкиленоксидь	173
Исходное сырье для получения полиалкиленоксидов	173
Полимеризация олефиноксидов	174
Полиэтиленоксид	174
Полипропиленоксид	176
Пентапласт [поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан]	178
Техника безопасности при производстве простых полиэфирь и защита окружающей среды	180
Л и т е р а т у р а	181
Глава IX. Полиуретаны	181
Сырье для получения полиуретанов	181
Особенности процессов синтеза полиуретанов	183
Свойства и применение полиуретанов	184
Пенополиуретаны	185
Эластичные пенополиуретаны	187
Жесткие пенополиуретаны	190
Литьевые изделия	191
Техника безопасности при производстве полиуретанов и защита окружающей среды	192
Л и т е р а т у р а	192
Глава X. Математическое моделирование и оптимизация полимеризационных процессов	193
Общие сведения о моделировании	193
Структура математической модели реактора для полимеризации	195
Математическое описание кинетики полимеризации и свойств полимеров	197
Математическое описание брутто-скоростей реакций и молекулярной массы полимера при гомополимеризации стирола и привитой сополимеризации стирола к каучуку	200
Математическое описание кинетики инициированной пероксидами привитой сополимеризации стирола к каучуку (блочно-суспензионный метод)	202
Реологические, теплофизические и термодинамические свойства полимеризующихся сред	204
Перемешивание и теплообмен при полимеризации вязких жидкостей	206
Уравнения балансов при описании реакционной зоны	206
Полимеризация в аппарате с мешалкой	207
Полимеризация в трубчатом реакторе	208
Применение математических моделей при разработке промышленных процессов полимеризации	211
Стационарные тепловые режимы работы реакторов с мешалками	212
Необходимое условие устойчивости тепловых режимов полимеризаторов с мешалками при теплосъеме через охлаждающую поверхность	213

Оптимизация полимеризационных процессов и реакторов	215
Оптимизация многозонного трубчатого реактора для полимеризации этилена при высоком давлении по экономическому критерию	216
Этапы разработки промышленного процесса с применением математического моделирования	218
Л и т е р а т у р а	220
ЧАСТЬ	
ВТОРАЯ.	
ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ	221
Глава XI. Общие закономерности реакций поликонденсации	221
Равновесная и неравновесная поликонденсация	221
Способы проведения поликонденсации	228
Глава XII. Фенолоальдегидные полимеры	230
Краткий исторический очерк	231
Сырье для получения фенолоальдегидных полимеров	232
Особенности процессов синтеза фенолоальдегидных полимеров	234
Производство новолачных олигомеров	245
Свойства новолачных олигомеров и полимеров	250
Производство резольных олигомеров	251
Свойства резольных олигомеров и полимеров	253
Полимеры на основе формальдегида и гомологов фенола	254
Полимеры на основе фенолов и других альдегидов	256
Фенолофурфуrolные полимеры	256
Модифицированные фенолоформальдегидные полимеры	258
Маслорастворимые фенолоформальдегидные полимеры	258
Совмещенные полимеры	259
Резорциноформальдегидные полимеры	261
Фенопласты	263
Пресс-материалы с порошкообразным наполнителем (пресс-порошки)	265
Пресс-материалы с волокнистым наполнителем	274
Пресс-материалы с листовым наполнителем	282
Газонаполненные фенопласты	294
Техника безопасности при производстве фенолоальдегидных олигомеров и полимеров и защита окружающей среды	297
Л и т е р а т у р а	298
Глава XIII. Аминоальдегидные полимеры	298
Краткий исторический очерк	299
Сырье для получения аминоальдегидных полимеров	299
Карбамидоформальдегидные полимеры	300
Особенности процессов синтеза карбамидоформальдегидных полимеров	300
Производство карбамидоформальдегидных олигомеров	307
Композиционные материалы на основе карбамидоформальдегидных олигомеров	315
Меламиноформальдегидные полимеры	320
Производство меламиноформальдегидных олигомеров	321
Модифицированные меламиноформальдегидные полимеры и лакокрасочные материалы на их основе	322
Пластмассы на основе меламиноформальдегидных олигомеров	324
Аниноформальдегидные полимеры	328

Техника безопасности при производстве аминокальдегидных олигомеров и защита окружающей среды	329
Л и т е р а т у р а	330
Глава XIV. Гетероцепные сложные полиэфиры	330
Термопластичные сложные полиэфиры	331
Сырье для получения линейных полиэфиров	332
Полиэтилентерефталат	333
Производство полиэтилентерефталата	334
Свойства и применение полиэтилентерефталата	335
Поли(4-этоксibenzoат) и полиалкилентерефталаты	337
Поликарбонаты	339
Производство поликарбонатов	340
Свойства и применение поликарбонатов	342
Полиарилаты	344
Производство полиарилатов	345
Свойства и применение полиарилатов	346
Термореактивные сложные полиэфиры	350
Сырье для получения термореактивных сложных полиэфиров	351
Алкидные полимеры	351
Ненасыщенные полиэфиры	355
Полиmaleинаты и полифумараты	355
Другие типы ненасыщенных полиэфиров	360
Применение термореактивных сложных полиэфиров	362
Техника безопасности при производстве сложных полиэфиров и защита окружающей среды	363
Л и т е р а т у р а	365
Глава XV. Эпоксидные полимеры	365
Сырье для производства эпоксидных полимеров	366
Реакции образования эпоксидных олигомеров	367
Производство эпоксидных полимеров	370
Отверждение	374
Свойства и применение эпоксидных полимеров	378
Циклоалифатические эпоксидные полимеры	380
Алифатические эпоксидные олигомеры	381
Эпоксидированные новолачные олигомеры	382
Техника безопасности при производстве эпоксидных полимеров и защита окружающей среды	383
Л и т е р а т у р а	384
Глава XVI. Полиамиды	384
Поликапроамид (полиамид 6)	386
Сырье для получения полиамида 6	386
Полимеризация ϵ -капролактама	387
Производство поли- ϵ -капроамида (капролита)	391
Полигексаметиленадипамид (полиамид 6,6)	392
Сырье для получения полиамида 6,6	392
Поликонденсация соли АГ	393
Полидодеканамид (полиамид 12)	395
Сырье для получения полиамида 12	395
Полимеризация ω -додекалактама	396
Полифениленизофталамид (фенилон)	397
Сырье для получения фенилона	397
Поликонденсация фенилендиаминов с хлорангидридом изофталевой кислоты	398
Переработка полиамидов	400

Свойства и применение полиамидов	402
Модифицированные полиамиды	405
Техника безопасности при производстве полиамидов и защита окружающей среды	407
Л и т е р а т у р а	407
Глава XVII. Полигетероциклоцепные полимеры	408
Полиимиды	408
Синтез полиимидов	408
Производство полиимидов	413
Свойства полиимидов	415
Применение полиимидов	419
Полибензимидазолы, полибензоксазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы и другие полимеры	419
Техника безопасности при производстве полигетероциклоцепных полимеров и защита окружающей среды	421
Л и т е р а т у р а	422
Глава XVIII. Фурановые полимеры	422
Краткий исторический очерк	423
Фурфуrolьные полимеры	423
Сырье для получения фурфуrolьных полимеров	423
Производство фурфуrolьных полимеров	424
Фурфуrolацетоновые полимеры	425
Сырье для получения фурфуrolацетоновых полимеров	425
Реакции образования фурфуrolацетоновых полимеров	426
Фуриловые полимеры	426
Сырье для получения фуриловых полимеров	428
Реакция образования фуриловых полимеров	429
Производство фуриловых полимеров	429
Пластические массы на основе фурановых полимеров	430
Пресс-материалы на основе фурфуrolьных олигомеров	430
Пресс-материалы на основе фурфуrolацетоновых олигомеров	432
Пластбетон на основе мономера ФА	432
Полимерные замазки (мастики) на основе мономера ФА	433
Техника безопасности при производстве фурановых полимеров и защита окружающей среды	434
Л и т е р а т у р а	435
Глава XIX. Элементоорганические полимеры	435
Кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны)	436
Сырье для получения полиорганосилоксанов	436
Особенности процессов синтеза полиорганосилоксанов	437
Гидролиз кремнийорганических мономеров	437
Совместный гидролиз кремнийорганических мономеров	438
Полимеризация циклических продуктов гидролиза	439
Поликонденсация кремнийорганических олигомеров	439
Свойства полиорганосилоксанов	440
Производство полиорганосилоксанов	441
Получение полиметил- и полидиметилфенилсилоксанов	441
Свойства и применение полиметил- и полидиметилфенилсилоксанов	443
Производство пластических масс на основе полиорганосилоксанов	443
Элементоорганические полимеры, содержащие алюминий, титан, фосфор	447

	Полиалюмофенилсилоксаны	447
	Полибутоксититаноксан	448
	Фосфорорганические полимеры	449
	Техника безопасности при производстве элементоорганических полимеров и защита окружающей среды	450
	Л и т е р а т у р а	451
Глава XX.	Математическое моделирование поликонденсации	451
	Этапы разработки детерминированной математической модели кинетики поликонденсации	452
	Исследование механизма процесса поликонденсации	452
	Исследование термодинамики поликонденсации	452
	Исследование кинетики реакции поликонденсации	452
	Запись уравнений математической модели	453
	Получение экспериментальных данных	453
	Определение констант (параметров) математической модели	454
	Проверка математической модели	454
	Математическая модель кинетики поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде	455
	Применение математических моделей кинетики поликонденсации	458
	Л и т е р а т у р а	460
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.	ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ	460
Глава XXI.	Общие закономерности химической модификации полимеров	460
	Особенности химической модификации полимеров	461
	Способы проведения химической модификации полимеров	465
Глава XXII.	Химически модифицированные полимеры непредельных углеводородов и их галогенпроизводных	465
	Модифицированный полиэтилен	465
	Хлорированный полиэтилен	465
	Сульфохлорированный полиэтилен	467
	Хлорированный поливинилхлорид	468
	Модифицированный полистирол	470
	Ударопрочный полистирол	471
	АБС-пластики	474
	Техника безопасности при производстве химически модифицированных полимеров и защита окружающей среды	477
	Л и т е р а т у р а	477
Глава XXIII.	Полимерные спирты и их производные	478
	Поливиниловый спирт	478
	Производство поливинилового спирта щелочным омылением поливинилацетата	479
	Свойства и применение поливинилового спирта	482
	Поливинилацетаты	483
	Производство поливинилацеталей	484
	Поливинилформаль	484
	Поливинилэтиаль	485
	Поливинилбутираль	488
	Полиаллиловый спирт и его эфиры	489
	Техника безопасности при производстве полимерных спир-	

тов и их производных и защита окружающей среды . . .	490
Л и т е р а т у р а	491
Глава XXIV. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе	491
Краткий исторический очерк	492
Исходное сырье для получения эфиров целлюлозы . . .	492
Сложные эфиры целлюлозы	493
Ацетаты целлюлозы	493
Производство ацетатов целлюлозы	494
Свойства и применение ацетатов целлюлозы	500
Смешанные сложные эфиры целлюлозы	501
Ацетобутират целлюлозы	501
Ацетопропионат целлюлозы	502
Нитраты целлюлозы	502
Производство нитратов целлюлозы	503
Свойства и применение нитратов целлюлозы	504
Простые эфиры целлюлозы	504
Метилцеллюлоза	505
Этилцеллюлоза	506
Карбоксиметилцеллюлоза	508
Оксиэтилцеллюлоза	508
Бензилцеллюлоза	509
Смешанные простые эфиры целлюлозы	510
Привитые сополимеры целлюлозы	510
Пластические массы на основе эфиров целлюлозы	511
Целлулоид	511
Этролы	512
Техника безопасности при производстве эфиров целлюлозы и защита окружающей среды	515
Л и т е р а т у р а	517
Глава XXV. Синтетические ионообменные материалы	517
Краткий исторический очерк	518
Способы получения ионитов	519
Синтетические катионообменные полимеры (катиониты)	521
Катиониты поликонденсационного типа	522
Катиониты полимеризационного типа	523
Синтетические анионообменные полимеры (аниониты)	528
Аниониты поликонденсационного типа	529
Аниониты полимеризационного типа	530
Комплексообразующие селективные иониты	535
Окислительно-восстановительные полимеры	538
Свойства и применение ионитов	539
Растворимые полиэлектролиты	542
Свойства и применение водорастворимых полиэлектро- литов	544
Ионитовые мембраны	545
Гетерогенные ионитовые мембраны	545
Гомогенные ионитовые мембраны	546
Свойства ионитовых мембран и их применение	548
Техника безопасности при производстве ионитов и охрана окружающей среды	548
Л и т е р а т у р а	550
Предметный указатель	551

ПРЕДИСЛОВИЕ

С момента выхода в свет второго издания книги прошло почти десять лет. За это время в области технологии пластических масс были достигнуты большие успехи. Появились новые полимеры, быстро занявшие на мировом рынке устойчивое положение. Значительно расширился ассортимент традиционных пластических масс. Освоен выпуск полимеров со специальными свойствами. Созданы крупнотоннажные производства с применением автоматизированных линий и агрегатов большой единичной мощности, а также разработаны новые малоотходные и энергосберегающие технологические процессы.

Все эти достижения нашли отражение в третьем издании книги, в связи с чем многие ее разделы переработаны и дополнены.

Введены главы, посвященные применению методов математического моделирования и оптимизации технологических процессов с использованием современной вычислительной техники.

Включена глава «Синтетические ионообменные материалы», которые приобрели большое практическое значение.

Расширены главы, в которых приводятся сведения о технологии отдельных производств. Изложение основ технологии в них тесно увязано с перспективами развития промышленности пластических масс и тенденциями, характеризующими главные направления ее развития. Эти главы значительно пополнены данными о способах синтеза и очистки мономеров и исходных веществ, используемых для получения полимерных материалов. В них приведены также сведения об очистке отходящих газов и сточных вод с целью защиты окружающей среды. Большое внимание уделено вопросам техники безопасности при производстве отдельных классов полимеров и пластических масс на их основе.

Все другие главы книги пересмотрены и приведены в соответствии с современным уровнем технологии получения пластических масс.

Введение написано В. В. Коршаком, главы I, XI, XXI написаны Ю. В. Коршаком, главы II, IV, V, VI, VII, XIX, XXII, XXIII — Д. Ф. Кутеповым, главы III, XXIV, XXV — Л. Б. Зубаковой, главы VIII, XII, XIII — Г. М. Цейтлиным, главы IX, XVI — В. А. Сергеевым, глава X написана В. А. Хохловым, глава XIV — С. В. Виноградской, главы XV, XVIII — Л. К. Соловьевой, глава XVII — Я. С. Выгодским, глава XX — М. И. Сингом.

Авторы выражают признательность докт. хим. наук Е. В. Кузнецову и сотрудникам руководимой им кафедры, а также канд. техн. наук Г. И. Файделю за критические замечания, сделанные ими при просмотре рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Из истории развития промышленности пластических масс

Первым промышленным пластическим материалом, полученным в 1843 г. вулканизацией натурального каучука серой, был эбонит, который стали применять для электроизоляции.

В 1868 г. на основе нитратов целлюлозы был получен целлулоид, а в 1897 г. на основе казеина — галалит. Эти пластические массы использовали для замены слоновой кости, черепаховых панцирей и рога при изготовлении галантерейных изделий.

В начале XX века (1909—1912 гг.) благодаря работам Л. Бэжеленда и Г. С. Петрова было начато производство первых синтетических полимерных материалов на основе фенолформальдегидных полимеров. Высокие механические и электрические характеристики фенопластов и простота изготовления из них изделий обусловили широкое применение этих материалов в самых различных отраслях промышленности.

В 1921 г. было освоено производство трехмерных полиэфиров (алкидных смол). В том же году в связи с разработкой промышленного метода синтеза мочевины начало развиваться производство карбамидных полимеров, применявшихся сначала в качестве клеев и пропиточных составов, а затем для получения аминопластов.

К 30-м годам относится начало производства полимеров, получаемых реакцией полимеризации.

Освоение промышленных методов получения мономерного стирола и разработка экономных способов его полимеризации позволили в 1938 г. организовать производство полистирола.

В 40-х и 50-х годах происходит дальнейшее развитие производства полимеризационных пластмасс. В 1937 г. началось производство поливинилхлорида, позже был освоен выпуск поливинилацетата, полиметилметакрилата, политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена и многих других полимеров. В то же время появились новые поликонденсационные полимеры: кремнийорганические, полиамиды, полиэферы, полиуретаны.

В 1942 г. было организовано производство полиэтилена высокого давления (низкой плотности).

В 1956 г. началось производство полиэтилена полимеризацией этилена при низком давлении в присутствии катализаторов Циглера, представляющих собой комплекс триэтилалюминия с тетрахлоридом титана. Вслед за этим на основе работ итальянского ученого Натта был разработан технологический процесс получения полипропилена.

Начиная с 50-х годов разрабатываются методы получения пластмасс на основе эпоксидных смол, а также поропластов и пенопластов — газонаполненных синтетических материалов.

Быстрое развитие химии высокомолекулярных соединений привело к появлению ряда полимеров со специфическими свойствами. Из этих полимеров следует назвать полифенилены, ароматические полисульфиды, полисульфоны, сложные полиэфиры, полиарилаты, полиимиды, различные полигетероарилены. С 60-х годов началось их промышленное производство.

В дальнейшем разработка новых полимерных материалов пошла по пути модификации уже существующих полимеров. Одним из доступных, эффективных и экономичных направлений явилось получение полимерных композиционных материалов.

В настоящее время промышленность пластических масс стала одной из ведущих отраслей народного хозяйства.

Решающими факторами быстрого развития производства пластических масс во всех индустриально развитых странах является наличие дешевой сырьевой базы и легкость переработки пластических масс в изделия.

Мощным источником сырья для производства полимерных синтетических материалов служат нефтепродукты и природные газы. В газах крекинга нефтепродуктов содержатся этилен и пропилен, на основе которых получают полиэтилен и полипропилен. Из этилена и бензола получают стирол — исходный продукт для производства полистирола. Этилен также является исходным продуктом для производства поливинилхлорида.

Большое значение для производства пластических масс имеют природные газы. Основную часть природного газа составляет метан, из которого получают ацетилен, являющийся, в свою очередь, сырьем для производства поливинилхлорида и поливинилацетата, а также таких исходных продуктов, как ацетальдегид, уксусная кислота и уксусный ангидрид. Из метана получают также формальдегид — основное сырье для производства фенопластов и аминопластов.

Фенол, получаемый из пропилена и бензола, служит сырьем для производства фенопластов.

Карбамид, синтезируемый из аммиака и диоксида углерода, является сырьем для получения карбамидных полимеров.

Развитие производства пластических масс

Основными видами полимерных материалов в настоящее время являются пластмассы, волокна, каучуки и лакокрасочные покрытия. Из них первое место по масштабу производства занимают пластические массы.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие рост мирового производства различных полимерных материалов за последние тридцать лет.

Таблица 1. Производство полимеров (тыс. т) за последние 30 лет (без СССР)

Вид полимерного материала	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1980 г.	1980 г., % к 1950 г.
Синтетические полимеры					
Пластмассы	1 600	6 290	29 900	49 800	3112
Синтетический каучук	544	1 902	4 758	8 600	1581
Химические волокна	1 728	2 800	6 894	13 731	794
Итого	3 872	10 992			
Природные полимеры					
Натуральный каучук	1 890	2 029	3 103	3 825	202
Хлопок	5 899	7 223	7 328	8 678	147
Шерсть	1 055	2 030	2 165	2 038	193
Целлюлоза	17 160	32 900	60 500	80 780	477
Итого	26 004	44 182	73 096	95 321	366
Всего	29 876	55 174	114 643	167 452	560

Если за последние тридцать лет производство всех видов волокон увеличилось в 2,8, каучуков в 5,1 раза, то производство пластических масс выросло в 31,1 раза.

В настоящее время мировое производство пластических масс достигло 60 млн. т.

В результате замены традиционных материалов пластмассами стал возможен переход от процессов изготовления изделий отдельными партиями к их поточному производству. Это позволило значительно повысить производительность труда, понизить себестоимость продукции и существенно сократить затраты рабочего времени.

Характерен опережающий рост производства пластических масс по сравнению с такими традиционными материалами, как цветные металлы и сталь. Так, если производство цветных металлов увеличилось с 1950 по 1980 г. в 3,8 раза, то производство пластических масс за тот же период возросло в 31,1 раза. Интересно также, что мировое производство пластмасс возрастает за десятилетие почти в 4 раза, в то время как мировое производство стали увеличивается лишь в 1,5 раза. В результате этого в 1980 г. производство пластмасс и других полимеров превысило масштаб производства стали (в объемных единицах), т. е. мы в полном смысле этого слова вступили в век полимеров.

Производство пластических масс базируется на полимерах, получаемых из таких дешевых и массовых источников сырья, как нефть, природные газы и уголь. Таким образом, имеется практически неограниченная возможность роста производства полимеров. Дешевое сырье и высокопроизводительные методы изготовления изделий предопределяют благоприятную экономику для развития производства пластмасс. Применение различных наполнителей позволяет сильно варьировать свойства пластмасс. Такие материалы, как, например, стеклопластики, углепластики, обладают высокой механической прочностью, в ряде случаев достигающей прочности стали. Пластмассы, наполненные азотом, воздухом и другими газами (газонаполненные пластики), сочетают малую плотность, низкую теплопроводность, хорошие звукоизоляционные свойства.

К пластмассам относятся также различные пленочные материалы, широко используемые в быту и технике для упаковки, гидроизоляции и т. п.

Потребности народного хозяйства в пластических массах продолжают неуклонно возрастать. По масштабу производства пластические массы можно разбить на три основные группы.

В первую группу входят наиболее массовые полимеры, мировой объем производства которых исчисляется миллионами тонн.

К ним относятся полиолефины, поливинилхлорид, полистирол, фенопласты и карбамидные полимеры.

Во вторую группу входят так называемые конструкционные полимеры, такие как полиамиды, полиэферы, полиуретаны, акриловые полимеры, поликарбонаты, эпоксидные полимеры, полиацетали, кремнийорганические полимеры. Производство этих полимеров исчисляется тысячами и десятками тысяч тонн.

Третья группа объединяет полимеры, которые производятся в небольшом масштабе (десятки и сотни тонн). Эти полимеры обладают специфическими свойствами и, несмотря на их высокую стоимость, не могут быть заменены другими полимерами. К ним относятся термостойкие полимеры, например, полиимиды, полибензимидазолы, полифенилены, полиарилаты, полисульфоны, иониты, а также физиологически активные биополимеры и т. п.

Основные понятия технологии пластических масс

*Полимеры** (высокомолекулярные соединения) являются основной частью пластических масс; они связывают в единое целое другие компоненты и придают материалу определенные свой-

* В промышленности наряду с названием «полимер» иногда пользуются устаревшим термином «смола».

ства. Таким образом, полимерное вещество служит *связующим*. Кроме связующего в состав пластмасс могут входить наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители, смазывающие вещества, красители, парообразователи и другие добавки.

Наполнители вводят для улучшения механических свойств пластмасс, уменьшения усадки во время отверждения, повышения их стойкости к действию различных сред, а также для снижения стоимости полимерных материалов. Наполнители являются инертными веществами. По своей природе наполнители делятся на органические и неорганические (минеральные); каждая из этих групп, в свою очередь, подразделяется на дисперсные и волокнистые. К органическим дисперсным наполнителям относится технический углерод, древесная мука; к органическим волокнистым наполнителям — хлопковый линт, целлюлоза, древесный шпон, текстильная крошка, бумага, хлопчатобумажная ткань, угольная ткань. К минеральным дисперсным наполнителям относятся молотая слюда, кварцевая мука, карбонат кальция, каолин, тальк; к неорганическим волокнистым наполнителям — асбест, стеклянное волокно, борное волокно и др.

Разнообразие областей применения и методов переработки полимеров требует получения эластичных материалов, сохраняющих свои свойства в широком интервале температур. Это достигается введением специальных веществ — *пластификаторов*. Помимо увеличения эластичности при добавлении пластификаторов улучшаются и другие свойства полимеров: морозостойкость, огнестойкость, стойкость к действию ультрафиолетовых лучей. Пластификаторы должны совмещаться с полимером, быть химически стабильными и иметь малую летучесть.

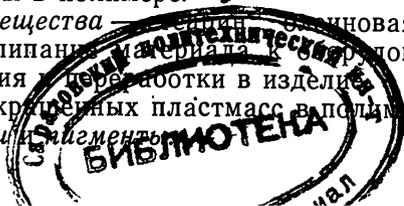
Из химических соединений в качестве пластификаторов наиболее часто используют сложные эфиры различных кислот (дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.) и низкомолекулярные полиэфиры.

Для повышения стойкости полимеров к действию тепла, света, кислорода воздуха и других агентов в них вводят *стабилизаторы* — химические соединения, способствующие длительному сохранению свойств пластмасс в процессе их переработки и эксплуатации. По характеру действия стабилизаторы делятся на антиоксиданты (предотвращающие термоокислительную деструкцию) и светостабилизаторы (использующиеся против фотоллиза и фотоокисления).

Отвердители — это вещества, которые вводят для создания трехмерной структуры в полимере.

Смазывающие вещества — стеариновая кислота — предотвращают прилипание материала к инструментам в процессе его изготовления.

Для получения окрашенных пластмасс в полимер вводят органические красители.



Порообразователи, или вспенивающие агенты, — соединения, разлагающиеся при нагревании с выделением газообразных веществ. Их вводят в композиции, применяемые для производства газонаполненных пластмасс (пропласты и пенопласты).

Классификация пластических масс

В основу классификации пластических масс могут быть положены самые разнообразные признаки. Наиболее часто используют поведение полимеров при нагревании и способ синтеза.

Пластические массы при нагревании под давлением способны формоваться и затем устойчиво сохранять приданную им форму. В зависимости от поведения при нагревании полимеры делятся на термопластичные и терморективные.

Термопластичные полимеры, или *термопласты*, при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс является обратимым. Полимеры при этом не претерпевают никаких химических изменений. Способность к формованию сохраняется у них и при повторных переработках в изделия.

Терморективные полимеры, или реактопласты, при нагревании структурируются и превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые продукты, не способные к повторному формованию. Этот процесс является необратимым.

По способу синтеза полимеров и их происхождению пластические массы делятся на следующие большие классы:

пластические массы на основе полимеров, получаемых полимеризацией;

пластические массы на основе полимеров, получаемых поликонденсацией;

пластические массы на основе химически модифицированных полимеров.

Эта классификация и положена в основу построения данной книги.

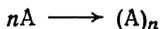
ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глава I.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимеризация является одним из основных методов синтеза полимеров. Почти все применяемые в технике карбоцепные полимеры получают путем полимеризации соответствующих мономеров.

Полимеризация — процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму присоединения и обычно не сопровождающийся выделением побочных продуктов. Поэтому элементный состав мономеров и получаемого полимера одинаков. В общем виде реакция полимеризации описывается уравнением

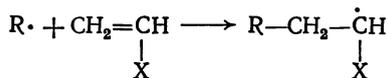


В реакцию полимеризации могут вступать соединения, содержащие двойные или тройные связи, а также карбо- или гетероциклы.

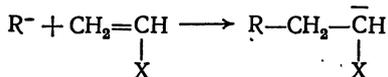
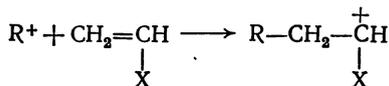
Подавляющее большинство процессов полимеризации имеет цепной характер и протекает через стадии инициирования, роста цепи и обрыва цепи.

Инициирование цепи происходит путем присоединения активного центра к молекуле мономера, в результате чего происходит гомолитический или гетеролитический разрыв его реакционноспособных связей. Вновь возникающий активный центр представляет собой либо свободный радикал, либо ион.

Гомолитический разрыв



Гетеролитический разрыв



В зависимости от характера активных центров, иницирующих цепной процесс, различают *радикальную* и *ионную* полимеризацию.

Рост цепи представляет собой многократное повторение актов присоединения молекул мономера к активному центру на конце цепи. Характерной особенностью цепных процессов полимеризации является то, что число растущих цепей в реакционной среде на несколько порядков меньше общего числа молекул мономера. Тем не менее, вследствие высокой скорости роста цепи, в реакционной системе, содержащей значительное количество непрореагировавшего мономера, образуется высокомолекулярный полимер.

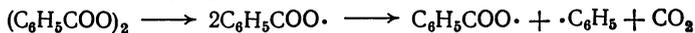
Обрыв цепей происходит либо путем бимолекулярного взаимодействия двух растущих цепей, либо путем мономолекулярной дезактивации, причем молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение продуктов, как правило, сохраняются постоянными в течение всего процесса полимеризации.

Цепная полимеризация часто сопровождается реакциями передачи цепи, которые протекают при взаимодействии активных центров или растущих радикалов с примесями или растворителем. Поэтому в макромолекулах реальных полимеров содержатся аномальные звенья, отличающиеся по своему строению от основного повторяющегося звена, т. е. обычно полимеры являются *разнозвенными*.

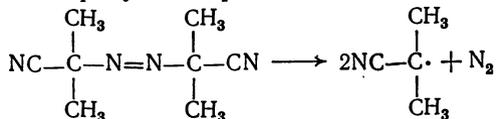
РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал. В зависимости от способа образования свободных радикалов (иницирования) можно выделить термическую полимеризацию, фотохимическую, радиационную (под действием γ -лучей, рентгеновских лучей, ускоренных электронов), а также химически инициированную полимеризацию, протекающую в присутствии химических инициаторов — соединений, легко распадающихся в условиях реакции с образованием свободных радикалов.

Иницированная полимеризация является одним из наиболее распространенных методов радикальной полимеризации. В качестве инициаторов применяются пероксиды, гидропероксиды, азо- и diaзосоединения, окислительно-восстановительные системы и др. Распад, например, пероксида бензоила протекает с образованием двух радикалов



Динитрил азобисизомасляной кислоты распадается с выделением азота, также образуя два радикала



При окислительно-восстановительном или фотоиницировании может возникать один радикал. Поэтому в общем случае скорость инициирования линейно связана с концентрацией инициатора уравнением

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [I] f$$

где $k_{\text{ин}}$ — константа инициирования; $[I]$ — концентрация инициатора; f — эффективность инициирования ($f \leq 1$).

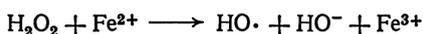
Энергия активации распада большинства инициаторов составляет свыше 125 кДж/моль. Важной характеристикой инициатора является время, в течение которого распадается половина исходного количества взятого инициатора, т. е. время полураспада $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{ин}} = 0,693 / k_{\text{ин}}$$

Величина $\tau_{1/2}$ сильно зависит от температуры. Так, для пероксида бензоила при распаде в бензоле при 50 °С величина $\tau_{1/2} = 227$ ч, а при 80 °С — $\tau_{1/2} = 5,65$ ч. В случае динитрила азобисизомасляной кислоты при 50 °С величина $\tau_{1/2} = 75,9$ ч, а при повышении температуры до 80 °С — $\tau_{1/2} = 1,28$ ч.

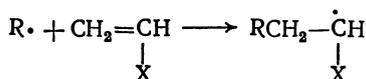
При полимеризации часто используют окислительно-восстановительное инициирование. Особенностью окислительно-восстановительного инициирования является низкая энергия активации, что позволяет проводить полимеризацию при низких температурах. Так, полимеризация бутадиена, изопрена и сополимеризация бутадиена со стиролом под влиянием окислительно-восстановительного инициирования протекает при температуре ниже —40 °С.

При окислительно-восстановительной реакции, например, между пероксидом водорода и солями двухвалентного железа, образуются гидроксильные свободные радикалы, инициирующие реакцию:



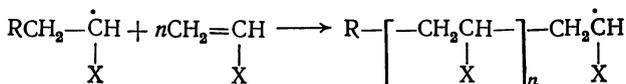
Энергия активации образования свободных радикалов в окислительно-восстановительных системах составляет в среднем около 42 кДж/моль. Помимо инициирующих систем на основе соединений переходных металлов применяют органические окислительно-восстановительные системы, например, пероксид бензоила — диметиланилин ($E_{\text{ин}} = 52$ кДж/моль).

Реакция полимеризации начинается со стадии присоединения свободных радикалов к молекулам мономера, что приводит к возникновению реакционной цепи:



Полученное соединение также является свободным радикалом и далее вступает в реакцию с большим числом молекул

мономера, т. е. происходит рост цепи:



Таким образом, стадия роста цепи состоит из последовательного ряда актов взаимодействия свободного радикала с молекулами мономера, протекая, как и все цепные реакции, с высокой скоростью.

Скорость радикальной полимеризации определяется уравнением

$$v_p = k_p k_{ин}^{0,5} k_o^{-0,5} [I]^{0,5} [M] f$$

где k_p — константа скорости роста; k_o — константа скорости обрыва; $[M]$ — концентрация мономера.

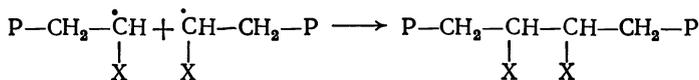
В соответствии с этим уравнением суммарная энергия активации радикальной полимеризации равна

$$E = 0,5E_{ин} + (E_p - 0,5E_o)$$

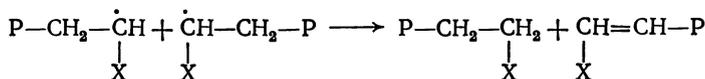
где $E_{ин}$, E_p и E_o — энергии активации соответствующих элементарных реакций.

Разность $(E_p - 0,5E_o)$ для большинства мономеров находится в пределах 16—29 кДж/моль, а $E_{ин}$ зависит от способа иницирования. При фото- и радиационном иницировании $E_{ин} = 0$, и эффективная энергия активации полимеризации составляет около 10 кДж/моль.

Прекращение роста цепи или обрыв цепи, как правило, являются результатом взаимодействия двух радикалов и происходит путем либо рекомбинации макрорадикалов, либо диспропорционирования. При рекомбинации макрорадикалов образуется одна полимерная молекула, не способная участвовать в дальнейшем росте:



При диспропорционировании число макромолекул не изменяется



Скорость обрыва цепи, т. е. гибели макрорадикалов описывается уравнением

$$v_o = k_o [R\cdot]^2 = k_{ин} [I] f = v_{ин}$$

$[R\cdot]$ — концентрация макрорадикалов.

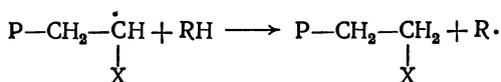
Равенство скорости возникновения и гибели свободных радикалов в полимеризационной системе является основным условием стационарности процесса.

Средняя степень полимеризации \bar{P} определяется соотношением скоростей роста и обрыва цепи

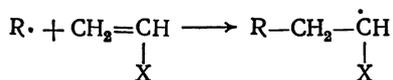
$$\bar{P} = v_p/v_0 = k_p k_0^{-0,5} [I]^{-0,5} [M] = k' [I]^{-0,5} [M]$$

т. е. она прямо пропорциональна начальной концентрации мономера и обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5.

Обрыв цепи может происходить и в результате реакции передачи цепи. Передача цепи осуществляется при взаимодействии растущих макрорадикалов с молекулами мономера, полимера, а также с примесями или растворителями:



Образовавшийся активный радикал $R\cdot$, реагируя с молекулами мономера, дает начало новой цепи



При передаче цепи средняя степень полимеризации снижается в соответствии с уравнением

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + k_p \frac{[S]}{[M]}$$

где \bar{P}_0 — средняя степень полимеризации в отсутствии агента передачи цепи; k_p — константа передачи цепи; $[S]$ — концентрация агента передачи цепи; $[M]$ — концентрация мономера.

В случае образования неактивного радикала, не способного продолжить реакцию цепь, происходит прекращение полимеризации. Вещества, вызывающие этот эффект, называются *ингибиторами*.

При передаче цепи на макромолекулу образуются полимеры разветвленного строения. Энергия активации отрыва атома водорода больше энергии активации роста цепи примерно на 12 кДж/моль. Поэтому при повышении температуры полимеризации константа скорости передачи цепи на полимер увеличивается быстрее константы скорости роста, что приводит к образованию сильно разветвленных макромолекул.

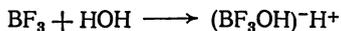
ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Активными центрами ионной полимеризации являются ионы, образующие в неполярных растворителях ионные пары. В полярных растворителях возникают *сольватно-разделенные ионные пары* и *свободные ионы*.

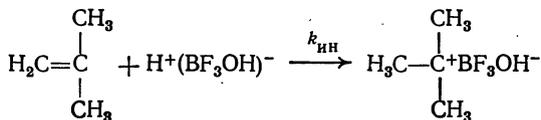
В зависимости от природы катализаторов и заряда образующихся ионов различают *катионную* и *анионную* полимеризацию.

Катионная полимеризация

Катионная полимеризация протекает под действием кислот и катализаторов Фриделя—Крафтса (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , FeCl_3 и т. п.), т. е. электроноакцепторных веществ. В присутствии воды, кислот, эфиров и других веществ, играющих роль *сокатализатора*, образуется активный каталитический комплекс, инициирующий реакцию:



При взаимодействии этого комплекса с молекулой мономера, например изобутилена, образуется активный *карбениевый центр*

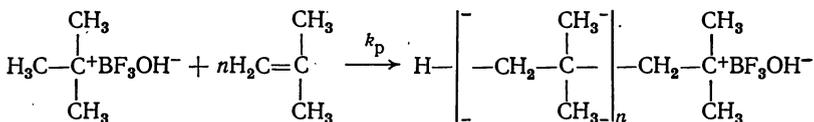


Скорость инициирования прямо пропорциональна концентрации каталитического комплекса и мономера

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{C}] [\text{M}]$$

где $k_{\text{ин}}$ — константа скорости инициирования; $[\text{C}]$ — концентрация комплекса катализатора и сокатализатора; $[\text{M}]$ — концентрация мономера.

Реакция роста заключается в присоединении молекул мономера к активному карбениевому центру с регенерацией этого активного центра на конце цепи:



Скорость роста описывается уравнением

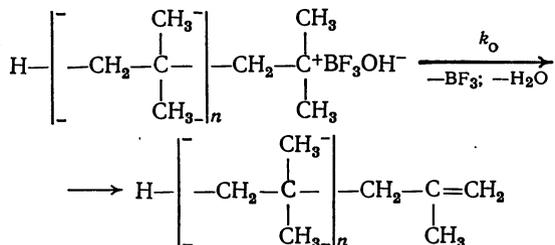
$$v_p = k_p k_{\text{ин}} k_o^{-1} [\text{C}] [\text{M}]^2$$

где k_p — константа скорости роста; k_o — константа скорости обрыва.

Катионная полимеризация протекает, как правило, с очень высокой скоростью, что позволяет проводить процесс при низких температурах. Например, полимеризацию изобутилена проводят при -100°C в среде жидкого этилена. Активность мономеров в катионной полимеризации уменьшается в ряду $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$. Скорость полимеризации возрастает при увеличении диэлектрической проницаемости среды вследствие разделения ионных пар сольватными оболочками.

Обрыв цепи происходит как мономолекулярная реакция с отщеплением протона от соседних с карбениевым ионом алкиль-

ных групп и диссоциацией каталитического комплекса



Скорость реакции линейно зависит только от концентрации полимерных карбениевых ионов

$$v_0 = k_0 [M^+] = k_{ин} [C] [M] = v_{ин}$$

Средняя степень катионной полимеризации при отсутствии заметного протекания реакций передачи цепи на мономер определяется соотношением скоростей роста и обрыва и линейно зависит от концентрации мономера:

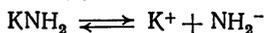
$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_0} = k_p k_0^{-1} [M] = k' [M]$$

Важной особенностью катионной полимеризации является то обстоятельство, что молекулярная масса получаемого полимера не зависит от концентрации каталитического комплекса.

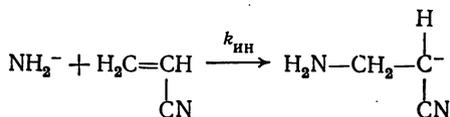
Анионная полимеризация

Анионная полимеризация протекает в присутствии щелочных металлов, металлоорганических соединений, амида натрия, алколятов щелочных металлов и других электронодонорных соединений. Наибольшее практическое значение имеет полимеризация, протекающая под действием щелочных металлов или алкилов щелочных металлов. В зависимости от полярности реакционной среды активными центрами анионной полимеризации являются *свободные ионы* или *ионные пары*.

Полимеризация акрилонитрила под действием амида калия в жидком аммиаке вызывается свободными ионами. Жидкий аммиак обладает высокой диэлектрической проницаемостью и сильной сольватирующей способностью, вследствие чего амид калия полностью диссоциирует на ионы



Образование карбаниона происходит при взаимодействии амидного иона с молекулой мономера

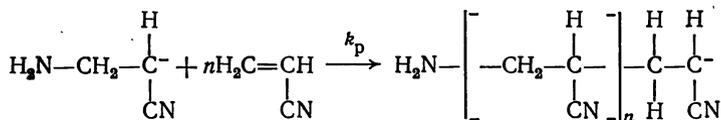


Скорость этого процесса описывается уравнением

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{C}] [\text{M}]$$

где $k_{\text{ин}}$ — константа скорости реакции образования активных центров; $[\text{C}]$ — концентрация амидных ионов NH_2^- ; $[\text{M}]$ — концентрация мономера.

Рост цепи протекает по схеме

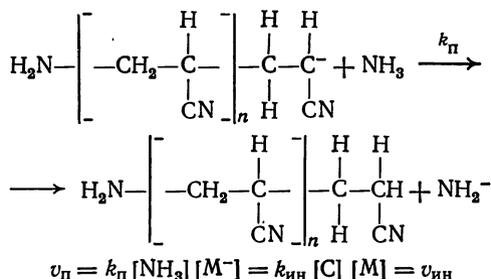


Скорость полимеризации описывается уравнением

$$v_p = k_p k_{\text{ин}} k_{\text{п}}^{-1} [\text{C}] [\text{M}]^2 [\text{NH}_3]^{-1}$$

где k_p — константа скорости роста; $k_{\text{п}}$ — константа скорости передачи цепи на аммиак; $[\text{NH}_3]$ — концентрация аммиака.

Обрыв цепи происходит путем взаимодействия карбаниона с молекулой аммиака с регенерацией амидного иона, т. е. практически протекает реакция передачи цепи:



где $k_{\text{п}}$ — константа скорости реакции передачи; $[\text{NH}_3]$ — концентрация аммиака.

Средняя степень полимеризации \bar{P} определяется соотношением скоростей роста и передачи цепи

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_{\text{п}}} = k_p k_{\text{ин}}^{-1} [\text{M}] [\text{NH}_3]^{-1} = k' [\text{M}] [\text{NH}_3]^{-1}$$

При полимеризации стирола энергия активации передачи цепи больше энергии активации роста на 16,7 кДж/моль, т. е. разность $E_p - E_{\text{пер}}$ составляет 16,7 кДж/моль. Поэтому при полимеризации в присутствии амида калия в жидком аммиаке с повышенным температурой молекулярная масса полистирола уменьшается.

Полимеризация под действием щелочных металлов начинается с образования анион-радикала. При рекомбинации димер-

описывается уравнением:

$$v_p = k_p [\text{PM}^-][\text{M}]$$

где k_p — константа скорости роста цепи на полимерных анионах; $[\text{PM}^-]$ — концентрация полимерных анионов; $[\text{M}]$ — концентрация мономера.

При безобрывной анионной полимеризации средняя степень полимеризации определяется только соотношением концентрации мономера и катализатора (металлалкила, полимерного аниона)

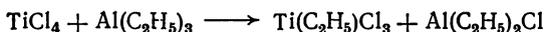
$$\bar{P} = [\text{M}]/[\text{C}]$$

Образующиеся полимеры имеют узкое ММР, близкое к монодисперсному ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \cong 1$). Применение «живущих полимеров» позволяет легко получать двух- и трехблочные эластопласты, также звездообразные, привитые и гребнеобразные полимеры.

Ионно-координационная полимеризация

Ионно-координационная полимеризация вызывается комплексными катализаторами Циглера — Натта. Чаще всего в качестве катализаторов используют металлоорганические соединения алюминия и хлориды титана. В последние годы с успехом применяются комплексные катализаторы на основе металлоорганических соединений I—III групп и хлоридов переходных металлов IV—VI групп.

Сначала при взаимодействии триэтилалюминия с тетрахлоридом титана протекают реакции алкилирования хлоридов титана



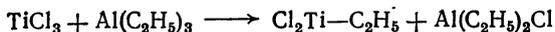
Образовавшиеся металлоорганические соединения четырехвалентного титана распадаются с выделением нерастворимой β -модификации TiCl_3 :



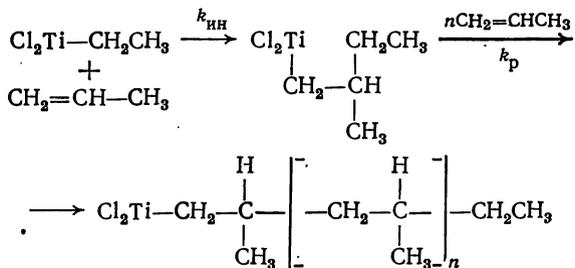
Поэтому катализаторы на основе TiCl_4 и алкилгалогенидов алюминия образуют *гетерогенные комплексные системы*. Гетерогенные комплексные катализаторы, полученные смешением заранее приготовленных α -, γ - и δ -модификаций TiCl_3 с алкилгалогенидами алюминия вызывают образование *стереорегулярных полимеров α -олефинов*. Эти катализаторы обладают *высокой стереоспецифичностью*. Полимеризацией пропилена на гетерогенном комплексном катализаторе — α -модификация TiCl_3 и диэтилалюминийхлорид — получают полипропилен, содержащий 96% изотактической структуры. Синдиотактический полипропилен получают на *гомогенных комплексных катализаторах* VCl_4 — анизол — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ — анизол — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при температуре -70°C .

Активные центры при ионно-координационной полимеризации представляют собой металлоорганические соединения переходного металла. Они возникают в присутствии сокатализатора или при взаимодействии исходных мономеров с металлгидридными центрами на поверхности нанесенного катализатора.

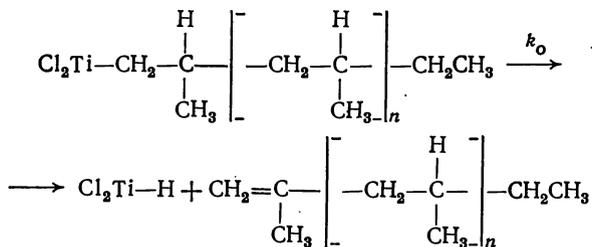
Образование активного металлоорганического соединения происходит следующим образом:



Рост полимерной цепи осуществляется путем внедрения молекулы мономера по связи переходный металл — углерод



Стадии внедрения молекулы мономера предшествует ее координация на металле с образованием неустойчивого π -комплекса. Поэтому комплексные катализаторы получили название *ионно-координационных*. Обрыв цепи происходит в результате миграции атома водорода от β -атома углерода к металлу с образованием гидроида переходного металла и «мертвой» полимерной молекулы:



Несмотря на то, что полимерные молекулы содержат концевые двойные связи, вероятность их повторного участия в полимеризации очень мала. В определенных условиях удается уменьшить возможность протекания реакций обрыва, и тогда ионно-координационная полимеризация протекает как «живая» полимеризация. В этом случае, добавляя в реакцию попеременно различные олефины, получают кристаллические блок-сополимеры, или *полиалломеры*. Полиалломеры пропилена и этилена, пропилена и винилциклогексана выгодно отличаются по комплексу свойств от соответствующих гомополимеров.

СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ступенчатая полимеризация, называемая также *миграционной полимеризацией* или *полиприсоединением*, представляет собой процесс образования полимеров путем последовательного присоединения молекул мономера друг к другу или к промежуточным продуктам — *олигомерам* — за счет миграции атома водорода или какой-либо группы атомов от одной молекулы к другой.

Ступенчатая полимеризация, как и процесс поликонденсации, протекает с постепенным увеличением молекулярной массы в ходе реакции.

В промышленности ступенчатой полимеризацией получают полиуретаны и эпоксидные полимеры. Процесс проводят обычно путем нагревания смеси исходных веществ, часто в среде растворителей. Соотношение исходных веществ играет в этом случае важную роль, определяя предельную молекулярную массу образующегося полимера.

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В промышленности полимеризация осуществляется следующими основными способами: в газовой фазе, блоке (в массе), растворе, эмульсии и суспензии.

Газофазной полимеризации подвергаются газообразные мономеры (например, этилен). Процесс, инициируемый газообразным кислородом, пероксидами или облучением γ -лучами, проводится под высоким давлением.

Блочную полимеризацию, или *полимеризацию в массе*, проводят в конденсированной фазе в отсутствие растворителя. В результате полимеризации образуется концентрированный раствор (или расплав) полимера в мономере или монолитная твердая масса (блок).

Обычно блочную полимеризацию проводят в присутствии инициаторов или при термическом инициировании. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла. Поэтому блочную полимеризацию проводят с малой скоростью.

Недостатком метода является затрудненный отвод тепла, вследствие чего получается неоднородный по молекулярной массе полимер. При осуществлении процесса по непрерывной схеме обеспечивается повышение производительности процесса и улучшение качества полимера.

Возможны два способа проведения *полимеризации в растворе*, зависящие от того, растворим или нерастворим в растворителе образующийся полимер. По первому способу применяется растворитель, который растворяет и мономер, и полимер. Получаемый раствор полимера (лак) используют как таковой или полимер выделяют. По второму способу применяют раствори-

тель, который растворяет мономер, но не растворяет полимер. Образующийся полимер выпадает в осадок.

При радикальной полимеризации в растворе значительно облегчается отвод выделяющегося тепла, но вследствие протекающих реакций передачи цепи через растворитель получают полимеры более низкой молекулярной массы. При ионно-координационной полимеризации в растворе получают высокомолекулярные полимеры, что обусловлено особенностями механизма каталитического воздействия применяемых катализаторов.

При эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды обычно используют воду. Для стабилизации эмульсии применяют различные эмульгаторы (олеаты, пальмитаты и другие соли высших жирных кислот). Эмульсионную полимеризацию проводят в присутствии водорастворимых инициаторов (персульфат калия, пероксид водорода, соли надугольной кислоты и т. п.). Для иницирования широко используют окислительно-восстановительные системы. Кроме того, для поддержания постоянного рН среды в систему часто вводят буферные вещества (фосфаты, пирофосфаты, бикарбонаты). Для уменьшения разветвленности цепи добавляют меркаптаны.

Для создания тонкой эмульсии реакционную смесь энергично перемешивают, в результате чего мономер разбивается на мелкие капли, покрытые слоем эмульгатора. Полимеризация протекает на поверхности мицелл эмульгатора и в адсорбционных слоях эмульгатора на поверхности полимерно-мономерных частиц. Растущая макромолекула является центром, вокруг которого образуется частица латекса. Полученный латекс коагулируют, вводя в систему раствор электролита (кислоты или соли), а выпавший в осадок полимер отделяют. В результате эмульсионной полимеризации получается полимер с большой молекулярной массой и относительно низкой степенью полидисперсности.

Однако большое количество сточных вод, требующих очистки от токсичных мономеров, трудоемкость стадии сушки тонкодисперсного полимера ограничивают в ряде случаев возможности применения эмульсионного способа. Кроме того, недостатком способа является загрязнение полимера остатками эмульгатора и других добавок, что ухудшает его электрические свойства.

Полимеризация в суспензии проводится также в воде. Для повышения устойчивости образующейся более грубой эмульсии используют слабые эмульгаторы — поливиниловый спирт, водорастворимые простые эфиры целлюлозы, желатин, глину, оксид алюминия и т. п. Применяемые инициаторы растворимы в мономере.

Полимеризация протекает в каплях, представляющих, в сущности, небольшие блоки, поэтому такую полимеризацию иногда называют *капельной (гранульной) полимеризацией*.

В отличие от эмульсионной полимеризации в данном случае отпадает необходимость в проведении коагуляции, так как образующиеся грани полимера свободно выделяются из водной фазы.

Полимеры, получаемые суспензионной полимеризацией по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению занимают, как правило, промежуточное положение между блочными и суспензионными полимерами.

Глава II.

ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

К этой группе полимеров относятся полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и их сополимеры, а также полимеры некоторых других α -олефинов.

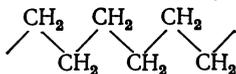
Большое промышленное значение имеет производство полиолефинов (полиэтилена и полипропилена).

В СССР предусмотрено значительное увеличение объема выпуска полиолефинов путем создания крупных промышленных производств с высокой единичной мощностью агрегатов.

ПОЛИЭТИЛЕН

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ представляет собой карбоцепной полимер алифатического непредельного углеводорода олефинового ряда — этилена. Макромолекулы полиэтилена имеют линейное строение с небольшим числом боковых ответвлений. Молекулярная масса его в зависимости от способа полимеризации колеблется от десятков тысяч до нескольких миллионов.

Полиэтилен — кристаллический полимер. При комнатной температуре степень кристалличности полимера достигает 50—90% (в зависимости от способа получения). Макромолекулы полиэтилена в кристаллических областях имеют конформацию плоского зигзага с периодом идентичности $2,53 \cdot 10^{-4}$ мкм



Полиэтилен отличается от других термопластов весьма ценным комплексом свойств. Изделия из полиэтилена имеют высокие прочность, стойкость к действию агрессивных сред и радиации, нетоксичность, хорошие диэлектрические свойства. Перерабатывается полиэтилен всеми известными для термопластов методами.

Благодаря доступности сырья, сочетанию ценных свойств со сравнительно низкими затратами на его получение полиэтилен по объему производства занимает среди пластмасс первое место.

Полиэтилен получают радикальной полимеризацией этилена при высоком давлении и ионной полимеризацией при низком или среднем давлении.

В зависимости от способа полимеризации свойства полиэтилена значительно изменяются. Полиэтилен, получаемый при высоком давлении (радикальная полимеризация), характеризуется более низкой температурой плавления и плотностью, чем полиэтилен, получаемый ионной полимеризацией. При радикальном механизме полимеризации образуется продукт, содержащий значительное число разветвленных звеньев в цепи, в то время как при ионном механизме полимер имеет линейное строение и высокую степень кристалличности.

Получаемые полимеры несколько различаются и по свойствам, и, как следствие, по режимам переработки в изделия и качеству изделий. Это объясняется особенностями строения полимерной цепи, которое, в свою очередь, зависит от условий протекания полимеризации.

Краткий исторический очерк

Полимеризацию этилена исследовал А. М. Бутлеров. Низкомолекулярный полимер этилена впервые был синтезирован Густавсоном в России в 1884 г. Однако долгое время удавалось получать только полимеры низкой молекулярной массы (не более 500), представлявшие собой вязкие жидкости и применявшиеся в технике лишь в качестве синтетических смазочных масел.

В 30-х годах текущего столетия в Англии и Советском Союзе в лабораторных условиях при давлении более 50 МПа и температуре около 180°C впервые был получен высокомолекулярный твердый полиэтилен.

Промышленный способ получения полиэтилена при высоком давлении был осуществлен в Англии в 1937 г.

В 1952 г. Циглером были найдены катализаторы на основе комплекса триэтилалюминия и тетраоксида титана, которые вызвали полимеризацию этилена с образованием твердого продукта высокой молекулярной массы при низком давлении.

Несколько позже фирма «Филлипс» (США) разработала новый катализатор для полимеризации этилена при среднем давлении на основе оксидов металлов переменной валентности (оксид хрома), нанесенных на алюмосиликат. Полимеризация этилена проводилась при давлении 3,5—7,0 МПа в среде инертного углеводорода (пентана, гексана, октана и др.).

В 1970—75 гг. в Советском Союзе совместно со специалистами ГДР был разработан и внедрен в промышленность новый способ получения полиэтилена при высоком давлении в конденсированной газовой фазе (процесс «Полимир»).

В последние годы разработано несколько высокоэффективных процессов получения полиэтилена в присутствии различных катализаторов. Из этих процессов наиболее интересными являются производство полиэтилена низкого давления в газовой фазе в присутствии катализаторов — органических соединений хрома на силикатном носителе при давлении 2,2 МПа и температуре 85—100°C и производство линейного полиэтилена в газовой фазе в псевдооживленном слое в присутствии высокоэффективного катализатора на основе соединений хрома при давлении 0,68—2,15 МПа и температуре 100°C (процесс «Юнипол»). Оба процесса проводятся на одном и том же оборудовании.

В настоящее время в промышленности получили распространение следующие методы производства полиэтилена.

Полимеризация этилена при высоком давлении 150—350 МПа и температуре 200—300 °С в конденсированной газовой фазе в присутствии инициаторов (кислорода, органических пероксидов). Получаемый полиэтилен имеет плотность 916—930 кг/м³. Такой полиэтилен называется полиэтиленом высокого давления (ПЭВД) или полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП).

Полимеризация этилена при низком давлении 0,2—0,5 МПа и температуре около 80 °С в суспензии (в среде органического растворителя) в присутствии металлоорганических катализаторов. Получаемый полиэтилен имеет плотность 959—960 кг/м³. В присутствии хроморганических катализаторов полимеризация этилена проводится при давлении 2,2 МПа и температуре 90—105 °С в газовой фазе (без растворителя). Получаемый полиэтилен имеет плотность 950—966 кг/м³. Такой полиэтилен называется полиэтиленом низкого давления (ПЭНД) или полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП).

Полимеризация этилена при среднем давлении 3—4 МПа и температуре 150 °С в растворе в присутствии катализаторов — оксидов металлов переменной валентности (полиэтилен имеет плотность 960—970 кг/м³). Получаемый полиэтилен называют полиэтиленом среднего давления (ПЭСД) или высокой плотности.

Сырье для получения полиэтилена

Этилен. Исходным сырьем для производства полиэтилена является этилен.

Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ представляет собой при нормальных условиях бесцветный газ с темп. кип. —103,8 °С. Температура самовоспламенения этилена на воздухе 546 °С; взрывоопасная концентрация на воздухе колеблется от 3 до 34% (об.). Этилен устойчив при нагревании до 350 °С, выше этой температуры он разлагается с образованием метана, ацетилена, водорода и твердого углерода. Этилен растворим в спирте, дихлорэтано, хорошо растворим в эфире и плохо в воде. Обладает высокой реакционной способностью, особенно в реакциях присоединения.

В промышленности этилен получают пиролизом предельных углеводородов при 780—830 °С. Для этой цели используют попутные газы, выделяющиеся при добыче нефти и при ее стабилизации на промыслах и заводах (этановая, пропановая, бутановая фракции и газовый бензин) и продукты переработки нефти и природные углеводородные газы (газы, содержащие этан и пропан, сжиженные газы — пропановая и бутановая фракции, а также бензины прямой гонки с низким октановым числом). Пиролиз проводят в трубчатых печах; при этом образуется пиролизный газ, смола и кокс.

Для получения этилена высокой степени чистоты пиролизный газ подвергают очистке. Очистку проводят путем фракционирования при температуре от —100 до —130 °С и давлении от 0,5 до 4,9 МПа. При этом получают этилен, содержащий не менее 95% основного продукта. Неэтиленовая часть (до 5%) состоит в основном из метана и этана; в незначительных количествах содержится ацетилен и другие примеси, отрицательно влияющие на ход полимеризации.

При прохождении этилена через систему очистительных колонн получают 99,9%-ный этилен, практически не содержащий активных примесей.

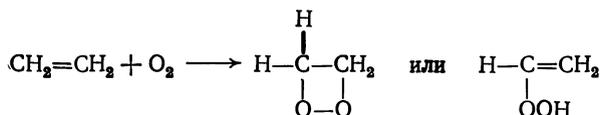
Полиэтилен высокого давления (низкой плотности)

В промышленности полиэтилен высокого давления (ВД) получают полимеризацией этилена в конденсированной газовой фазе в присутствии радикальных инициаторов при давлении 150—300 МПа и температуре 200—280°C. Получаемый полиэтилен имеет плотность 920—930 кг/м³, среднemasсовую молекулярную массу 80 000—500 000 и степень кристалличности 50—65%.

Регулирование плотности полиэтилена и длины цепи осуществляется варьированием условий полимеризации (давления и температуры), а также введением различных добавок (водорода, пропана, изобутана, спиртов, альдегидов, кетонов).

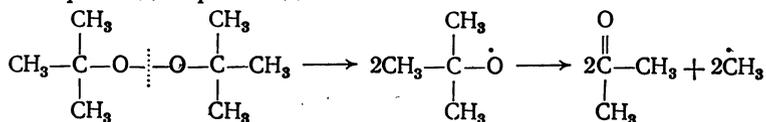
Высокое давление способствует сближению реагирующих молекул и увеличению гомогенности реакционной среды. Реакция протекает с выделением большого количества тепла (96,4 кДж/моль или 3,7 МДж/кг); при адиабатическом разогреве при увеличении конверсии этилена на 1% температура в реакторе может повышаться на 12—13 град. Поскольку высокомолекулярный полиэтилен образуется только при высокой концентрации этилена, полимеризацию осуществляют при высоких давлениях, при которых плотность, а следовательно, и концентрация этилена в 450—500 раз больше, чем при атмосферном давлении. Процесс проводят в конденсированной фазе мономера в присутствии кислорода или инициаторов радикальной полимеризации.

При взаимодействии этилена с кислородом образуются пероксидные или гидропероксидные соединения этилена:

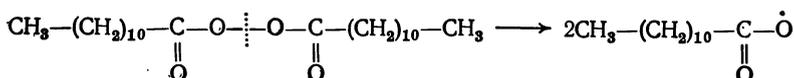


Неустойчивая пероксидная связь —O—O—, под действием тепла подвергается гомолитическому разрыву с образованием би- и монорадикалов: •OCH₂—CH₂O• и CH₂=CHO•. Свободные радикалы инициируют полимеризацию этилена.

Если в качестве инициаторов используют органические пероксиды, то они, разлагаясь при соответствующих температурах, также образуют два радикала. Например, распад ди-*трет*-бутилпероксида происходит по схеме



Аналогично распадается и пероксид лаурила



Образовавшиеся при распаде инициаторов свободные радикалы ($R\cdot$), инициирующие полимеризацию, входят в состав полимера и, следовательно, расходуются в процессах полимеризации. Количество инициатора, вызывающее полимеризацию этилена, относительно невелико и составляет тысячные доли процента от массы мономера. В частности, концентрация инициатора кислорода составляет всего 0,002—0,008% (об.).

Эффективность полимеризации этилена обусловлена высокой скоростью реакции, свойствами образующегося полиэтилена, а также степенью конверсии мономера за один проход. Она главным образом зависит от температуры, давления, концентрации инициатора и времени пребывания мономера в реакторе.

С повышением температуры возрастают скорость полимеризации и степень конверсии мономера, но уменьшается молекулярная масса полимера. С повышением температуры увеличивается количество двойных связей в полиэтилене и степень его разветвленности.

При увеличении давления возрастают скорость полимеризации и степень конверсии мономера, а также молекулярная масса и плотность полиэтилена, улучшаются физико-механические свойства продукта.

Для повышения конверсии этилена в полиэтилен в зону реакции иногда вводят новую порцию инициатора, что позволяет увеличить выход продукта с единицы объема реакционного пространства.

Аппаратурное оформление процесса получения полиэтилена высокого давления (низкой плотности)

В промышленности для производства полиэтилена ВД применяются в основном два типа установок, различающихся конструкцией реактора для полимеризации этилена. Реакторы представляют собой либо трубчатые аппараты, работающие по принципу идеального вытеснения, либо вертикальные цилиндрические аппараты с перемешивающим устройством — автоклавы с мешалкой, работающие по принципу идеального смешения.

Для получения полиэтилена с достаточно высокими молекулярной массой и плотностью полимеризацию проводят при высоких давлениях. Это диктует необходимость применения толстостенных металлических труб и аппаратов с ограниченной поверхностью теплообмена. Кроме того, этилен имеет самую высокую теплоту полимеризации среди мономеров олефинового ряда (96,4 кДж/моль), что требует эффективного теплоотвода.

Для обеспечения высоких скоростей процесса (и тем самым высокой производительности реактора при ограниченном объеме реакционного пространства) полимеризацию проводят при максимально допустимых температурах — примерно 200—300 °С. Верхний температурный предел зависит от рабочего давления в реакторе и ограничен условиями взрывобезопасности

(из-за возможности разложения этилена при критических температурах), заданной молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением.

Процессы полимеризации в трубчатом реакторе и автоклаве различаются температурным режимом и временем пребывания реакционной массы в аппарате. Полиэтилен ВД, получаемый в аппаратах разного типа, несколько различается по свойствам.

Производство полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе

Промышленные трубчатые реакторы-полимеризаторы представляют собой последовательно соединенные теплообменники типа «труба в трубе». Трубки реактора имеют переменный диаметр (50—75 мм). Отдельные звенья «трубчатки» соединяют массивными полыми плитами — регурбентами или калачами. Трубы и калачи снабжены рубашками, последовательно соединенными между собой. В качестве теплоносителя для подогрева этилена и отвода избыточного тепла применяют перегретую воду с температурой 190—230 °С, которая поступает в рубашку трубчатого реактора противотоком к этилену и к потоку реакционной массы. Применение высоких температур необходимо для предотвращения образования пленки полимера на стенках труб. Для поддержания постоянного температурного режима в реакторе и обеспечения эффективного теплосъема проводится дополнительный ввод этилена и инициатора в различные зоны по длине реактора. Многозонный реактор более производительен, чем однозонный. Однозонный реактор при максимальной температуре реакции (300 °С) обеспечивает 15—17% превращения этилена за один проход. Двухзонный реактор достигает при этой же температуре 21—24% превращения. В трехзонном реакторе при двух боковых вводах (в первую зону подается 50% газа, а во вторую и третью по 25%) степень превращения увеличивается до 26—30%. Производительность четырехзонного аппарата по сравнению с трехзонным увеличивается незначительно.

Для получения постоянных показателей свойств полиэтилена необходимо поддерживать температуру в реакторе по зонам на одном уровне.

Производительность реактора зависит от его размеров, поэтому в настоящее время применяются трубчатые реакторы с различными длиной труб и диаметром. Для реакторов большой единичной мощности длина труб достигает 1000 м и более. Единичная мощность полимеризационных агрегатов достигает в настоящее время 75 тыс. т/год.

Технологический процесс производства полиэтилена ВД в трубчатом реакторе состоит из стадий смешения свежего этилена с возвратным газом и кислородом, двухкаскадного сжатия газа, полимеризации этилена в конденсированной фазе (плот-

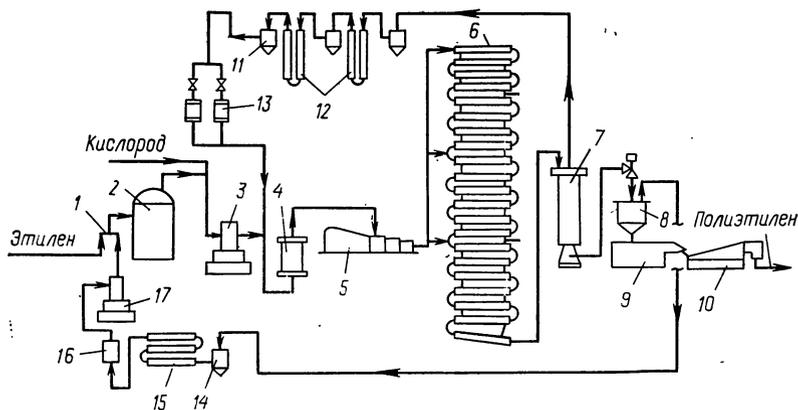


Рис. П.1. Схема процесса производства полиэтилена высокого давления в газовой фазе:

1 — коллектор; 2 — смеситель этилена НД; 3 — компрессор первого каскада; 4 — смеситель этилена ВД; 5 — компрессор второго каскада; 6 — трубчатый реактор; 7 — отделитель ВД; 8 — отделитель НД; 9 — гранулирующий агрегат; 10 — вибрсито; 11, 14 — циклонные сепараторы; 12, 15 — холодильники; 13, 16 — фильтры; 17 — компрессор предварительного сжатия.

ность этилена 400—500 кг/м³), разделения полиэтилена ВД и непрореагировавшего этилена, поступающего в рецикл, грануляции продукта. Для окрашивания, стабилизации и наполнения в полиэтилен ВД вводят соответствующие добавки, после чего расплавляют и гранулируют.

На рис. П.1 приведена принципиальная схема получения полиэтилена ВД в трубчатом реакторе непрерывным способом.

Из цеха газоразделения свежий этилен под давлением 0,8—1,1 МПа поступает в коллектор 1 и затем в смеситель 2, в котором смешивается с возвратным этиленом низкого давления (НД). Далее в поток вводят кислород и смесь поступает в трехступенчатый компрессор первого каскада 3, где сжимается до 25 МПа. После каждой ступени сжатия этилен охлаждается в холодильниках, отделяется от смазки в сепараторах, а затем поступает в смеситель 4, в котором смешивается с возвратным этиленом ВД из отделителя 7. Затем смесь направляется в двухступенчатый компрессор 5 второго каскада, где сжимается до 245 МПа. После первой ступени сжатия этилен охлаждается в холодильнике, очищается от смазки в сепараторах, а после второй ступени при температуре около 70 °С (без охлаждения по трем вводам поступает в трубчатый реактор 6 на полимеризацию.

Реактор-полимеризатор состоит из трех зон, перед каждой зоной имеется теплообменник для подогрева газа или реакционной смеси в зависимости от применяемого инициатора до 120—190 °С. В конце третьей зоны имеется холодильник, в котором реакционная масса охлаждается до 200—250 °С (теплообменники и холодильник на схеме не показаны).

Полимеризацию этилена в трубчатом реакторе проводят по режиму:

Температура, °С	190—250
Давление, МПа	245
Концентрация кислорода, %	0,002—0,008
Степень конверсии этилена за цикл, %	26—30
Суммарная степень конверсии этилена, %	95—98

Из трубчатого реактора 6 смесь непрореагировавшего мономера с полимером через редукционный вентиль под давлением 24,5—26,3 МПа поступает

в отделитель высокого давления, в котором за счет разности плотностей этилена и полиэтилена происходит их разделение. Непрореагировавший этилен из верхней части отделителя высокого давления 7 направляется в циклонные сепараторы 11 и холодильники 12, где от этилена отделяются унесенные частицы полиэтилена. Затем этилен охлаждается, поступает на смешение со свежим газом в смеситель 4 и возвращается в цикл.

Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя ВД 7 через дроселирующий вентиль направляется в отделитель низкого давления 8, в котором поддерживается давление 0,15—0,59 МПа. Расплав полиэтилена, освобожденный от остатков растворенного этилена при 180—190 °С, через загрузочный штуцер направляется в гранулирующие агрегаты 9.

Этилен из отделителей низкого давления 8 и после очистки и охлаждения в циклонном сепараторе 14, холодильнике 15 и фильтре 16 поступает в компрессор предварительного сжатия (0,9—1,7 МПа) 17, затем в коллектор 1 свежего этилена и возвращается в цикл.

В грануляторы 9 непрерывно подается стабилизирующая смесь (фенил- α -нафтиламин с дифенил- n -фенилендиамином) и другие добавки. Полиэтилен, смешанный со стабилизатором, направляется на грануляцию. Для быстрого охлаждения гранул в гранулирующую головку подается обессоленная вода. Охлажденные до 60—70 °С гранулы полиэтилена выносятся водой на вибросито 10, на которое после удаления основного количества влаги подается теплый воздух для окончательной сушки. Готовый полиэтилен упаковывают в мешки или направляют на конфекционирование.

Полиэтилен ВД выпускается в натуральном виде или окрашенным в различные цвета.

При получении полиэтилена ВД в трубчатом реакторе применение кислорода в качестве инициатора обеспечивает приемлемую в данном процессе скорость реакции при температурах реакционной смеси 180—200 °С.

Сильноэкзотермический характер процесса приводит к тому, что температура массы по длине реактора повышается (неизотермический процесс), достигая к концу реакции 240—250 °С. Максимальные температура и конверсия зависят от концентрации инициатора и давления (переменные параметры).

Общее количество тепла, отбираемое через стенку, составляет около 30% всего тепловыделения. Это обусловлено сравнительно низким коэффициентом теплопередачи, который определяется ограниченной поверхностью теплообмена. В результате в трубчатом реакторе достигается конверсия 26—30%.

Для повышения степени конверсии этилена в трубчатых реакторах необходим дополнительный ввод свежего этилена, содержащего инициатор. При определенном соотношении потоков температуру реакционной смеси можно понизить до 200 °С и за счет свежего инициатора вновь начать реакцию. Варьируя параметры процесса, получают широкую гамму продуктов с плотностью 916—935 кг/м³ и показателем текучести расплава от 0,2 до 200 г/10 мин.

Производство полиэтилена высокого давления в автоклаве с мешалкой

Промышленные автоклавы представляют собой вертикальные толстостенные аппараты непрерывного действия с винтовой мешалкой, расположенной по высоте аппарата, и с наружной ох-

лаждающей рубашкой. Обычно такие реакторы имеют высоту около 6 м, диаметр примерно 300 мм, емкость 0,5 м³. Их изготавливают из специальной высококачественной стали. Производительность реактора составляет 15 000 т/год полиэтилена.

При получении полиэтилена ВД в автоклаве с мешалкой в качестве инициатора полимеризации применяют пероксид дитрет-бутила, пероксид лаурила и трет-бутилпербензоат, которые вводятся в виде 4—25%-ного раствора в очищенных парафиновых маслах. Полимеризацию этилена проводят по режиму:

Температура, °С	250—270
Давление, МПа	196—245
Концентрация инициатора, %	0,2—0,4
Степень конверсии этилена, %	15—19

При необходимости автоклавный реактор можно разделить перегородками на три зоны. В каждой зоне устанавливается своя температура и используется свой инициатор. При этом варьируются конфигурации мешалки, частоты ее вращения, распределения газа в зонах реактора, выбор инициатора, его концентрация и распределение по зонам дает возможность получать полимеры с заданными свойствами.

При проведении полимеризации в автоклаве время пребывания этилена в реакторе составляет около 2 мин. Выделение тепла через стенку аппарата практически отсутствует. Фактически реактор работает в адиабатическом режиме. Выделяющаяся теплота реакции расходуется на подогрев свежего этилена, поступающего в реактор после предварительного охлаждения до 35—40 °С. Глубина превращения мономера (конверсия) определяется в адиабатическом процессе разностью температур на выходе и входе в реактор. Максимальная температура процесса (при получении полиэтилена ВД с минимальной молекулярной массой) при рабочем давлении 196 МПа может достигать 250 °С. Соответственно максимальная конверсия составляет 19%. При получении более высокомолекулярного продукта необходимо понижать температуру процесса (и одновременно конверсию), уменьшая количество инициатора, подаваемого в реактор. Интенсификация процесса на действующих установках за счет увеличения частоты вращения мешалки автоклава от 1000 до 1500 об/мин позволяет повысить скорость подачи этилена в реактор на 20—30% и увеличить производительность реактора. При этом достигается лучшее распределение инициатора в массе мономера.

Благодаря сравнительно однородному температурному полю в реакторе смешения получаемый продукт имеет относительно узкое молекулярно-массовое распределение.

Трубчатый реактор имеет ряд преимуществ по сравнению с автоклавным.

Во-первых, в трубчатом реакторе осуществляется больший теплосъем через стенку, чем в автоклаве, поэтому полимериза-

ция протекает по иному режиму. Конверсия этилена в полиэтилен в автоклаве ниже (чисто адиабатический режим), поскольку адиабатическая составляющая суммарного выхода продукта в трубчатом реакторе существенно меньше (перепад температур всего 70 °С по сравнению с 200—220 °С в автоклаве). Однако наличие температурного профиля по длине трубчатого реактора позволяет получать продукт с более широким молекулярно-массовым распределением, что важно при производстве пленок, некоторых сортов кабельных покрытий и др.

Во-вторых, при полимеризации в трубчатом реакторе можно использовать в качестве инициатора дешевый кислород, т. е. исключить подачу парафинового масла с пероксидным инициатором.

Подача различных инициаторов в разные зоны реактора позволяет варьировать свойства получаемого полиэтилена.

Полиэтилен низкого давления (высокой плотности)

В промышленности полиэтилен низкого давления (НД) получают ионной и ионно-координационной полимеризацией в газовой и жидкой фазе. Процесс проводят под давлением 0,3—0,5—2—2,5 МПа при температуре 70—80 °С — 90—105 °С в присутствии катализаторов Циглера — Натта, высокоактивных хроморганических катализаторов и оксидов хрома.

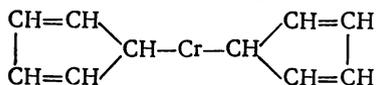
Молекулярная масса полиэтилена колеблется от 60 000 до 80 000 в зависимости от метода получения и используемого катализатора. На катализаторах Циглера — Натта молекулярная масса может достигать 2—3 миллионов.

В промышленности полиэтилен в основном выпускается с молекулярной массой 80 000—500 000. Для высокомолекулярного полиэтилена разработаны специальные методы переработки в изделия.

Производство полиэтилена низкого давления (высокой плотности) в газовой фазе

Полиэтилен низкого давления (НД) получают полимеризацией этилена в газовой фазе при давлении 2,2 МПа и температуре 100—105 °С в присутствии хроморганических катализаторов на силикатных носителях. Наибольшее распространение получила каталитическая система:

хромоцен — дициклопентадиенилхромат



нанесенный на активированный силикагель;

силилхромат — бис(трифенилсилилокси)хромат

[(C₆H₅)₃SiO]₂CrO₂, восстановленный алюминийалкилом и нанесенный на активированный силикагель.

Активность катализатора в процессе полимеризации определяется чистотой хроморганических компонентов, удельной поверхностью носителя, объемом пор и их средним диаметром, а также температурой дегидратации носителя и условиями взаимодействия хроморганического соединения с носителем.

Хромоцен приобретает активность в результате хемосорбции на силикагеле. Рост полимерной цепи происходит по связи согласно общепринятому механизму Циглера — Натта.

Каталитическая активность бис(трифенилсилил)хромата, нанесенного на SiO_2 , значительно возрастает при обработке его алкилалюминием, например диэтилалюминийэтоксидом $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5]$.

В Советском Союзе освоен промышленный способ получения полиэтилена НД полимеризацией этилена в газовой фазе.

Технологический процесс состоит из стадий очистки газов, приготовления катализатора, полимеризации этилена, компаундирования (стабилизации и грануляции), расфасовки и упаковки готового продукта.

Тонкая очистка этилена и других газов проводится для предотвращения отравления катализатора и получения полиэтилена с заданными свойствами. Приготовление катализатора включает активацию силикатного носителя, получение хроморганических компонентов (хромоцена и силилхромата), нанесение 6% хромоцена и 6% силилхромата на активированный носитель — силикагель. Процесс осуществляется в среде изопентана.

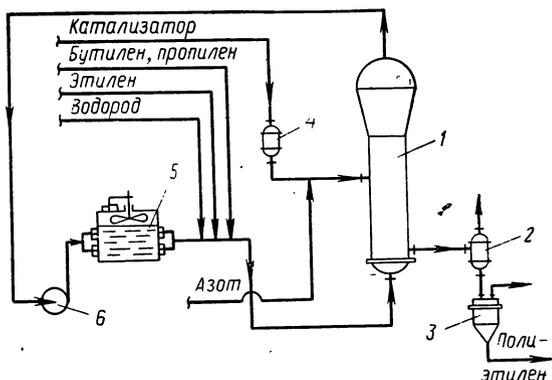
От условий проведения активации силикагеля зависит содержание в нем гидроксильных групп, за счет взаимодействия с которыми образуется химическая связь хромоцена с носителем. Для предотвращения образования циклических структур содержание гидроксильных групп в носителе должно быть минимальным. Это достигается дегидратацией силикагеля при высоких температурах (600—800 °С). Активацию силикагеля-носителя при высоких температурах проводят в кипящем слое, создаваемом осушенным воздухом с последующей заменой воздуха азотом. Активированный силикагель получают в виде порошка.

При получении хромоцена сначала синтезируют циклопентадиенил натрия путем взаимодействия циклопентадиена с металлическим натрием в среде осушенного тетрагидрофурана при 5—10 °С и отдувкой выделяющегося водорода азотом. Затем при 40 °С в реактор вводят трихлорид хрома. При повышении температуры до 60 °С образуется хромоцен. Далее проводят замещение тетрагидрофурана на толуол (подачей в зону реакции осушенного толуола). Содержимое реактора охлаждают до 30 °С. Жидкий 5%-ный раствор хромоцена поступает в отделение нанесения хромоцена на силикатный носитель.

Силилхромат получают взаимодействием трифенилсиланола и триоксида хрома при 60 °С в среде тетрахлорида углерода в

Рис. II.2. Схема процесса производства полиэтилена низкого давления в газовой фазе:

1 — реактор-полимеризатор; 2 — отделитель; 3 — емкость для продувки; 4 — емкость для катализатора; 5 — воздушный холодильник; 6 — циркуляционный компрессор.



присутствии сульфата магния для поглощения выделяющейся воды. Реакционную массу фильтруют для отделения непрореагировавшего триоксида хрома и сульфата магния.

Для кристаллизации силилхромата содержимое реактора упаривают и при 70 °С растворяют в гептане. При охлаждении раствора до 36 °С выпадают кристаллы силилхромата, которые высушивают при 60 °С и подвергают дроблению для получения порошка.

Для нанесения хроморганических компонентов на силикатный носитель активированный диоксид кремния подают в смеситель, в который дозируют очищенный изопентан, силилхромат и раствор диэтилалюминийэтоксидов в изопентане либо раствор хромоцена и тетрагидрофуран. Очищенный и высушенный катализатор в виде порошка выгружают в емкость, из которой пневмотранспортом передают в реактор полимеризации.

На рис. II.2 приведена принципиальная схема получения полиэтилена низкого давления.

Полимеризацию этилена проводят в реакторе-полимеризаторе 1, который представляет собой полую колонну высотой 25 м, нижним диаметром 4 м и верхним диаметром 8 м (объем реактора 140 м³). Единичная мощность реактора 70 тыс. т полиэтилена в год. В реактор полимеризации из емкости 4 пневмотранспортом с помощью очищенного азота высокого давления подается порошкообразный катализатор.

Количество подаваемого катализатора регулируется роторным дозатором. Для получения полимера заданной молекулярной массы в реактор вводят водород, а для изменения плотности — сомомеры — бутилен, пропилен.

Полимеризация этилена проводится в псевдооживленном слое. В нижней части реактора имеется перфорированная решетка для равномерного распределения подаваемого этилена и создания кипящего слоя, а в верхней части — расширенная зона, предназначенная для снижения скорости газа и улавливания основной массы частиц полимера. Теплота реакции отводится за счет циркуляции газа, охлаждаемого в воздушном холодильнике 5 циркуляционного контура. Циркуляция газа осуществляется с помощью одноступенчатого центробежного компрессора 6. Образующийся полиэтилен накапливается в нижней части реактора. Степень конверсии этилена составляет 97%. Выгрузка полиэтилена из реактора циклическая — время цикла 6 мин.

Полимер после выгрузки из реактора поступает в отделитель 2, в котором полиэтилен отделяется от непрореагировавшего этилена. Этилен направляется на очистку и возвращается в цикл, а полиэтилен поступает в емкость 3 для продувки инертным газом (азотом), продувочный газ выходит через фильтр для улавливания мелких частичек ПЭ.

Далее полиэтилен поступает на компаундирование (стабилизацию и грануляцию), а затем на расфасовку и упаковку готового продукта.

В технологической схеме предусмотрена автоматическая подача катализатора, мономера, сомономеров, водорода и автоматическая выгрузка полимера с применением логических систем управления. В процессе отсутствуют операции удаления катализатора, растворителя, низкомолекулярных полимеров, стадия сушки полимера.

Применение хроморганических катализаторов позволяет получать полиэтилен с плотностью 940—965 кг/м³ как с узким, так и широким ММР, который перерабатывается в изделия всеми существующими способами.

Производство полиэтилена низкого давления (высокой плотности) в жидкой фазе

Полиэтилен низкого давления (НД) по этому методу получают полимеризацией этилена при давлении 0,3—0,5 МПа и температуре 70—80 °С в среде органического растворителя (бензина и др.). Полимеризация проводится в присутствии катализатора Циглера — Натта — диэтилалюминийхлорида и тетрахлорида

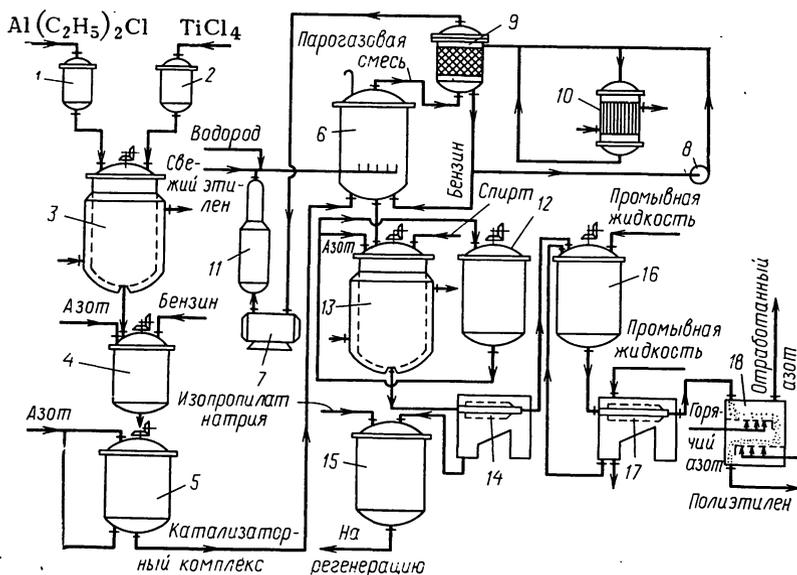


Рис. П.3. Схема процесса производства полиэтилена низкого давления в жидкой фазе:

1 — весовой мерник диэтилалюминийхлорида; 2 — весовой мерник тетрахлорида титана; 3 — смеситель катализаторного комплекса; 4 — аппарат для разбавления комплекса; 5 — промежуточная емкость; 6 — полимеризатор; 7 — газодувка; 8 — центробежный насос; 9 — скруббер; 10 — холодильник кожухотрубный; 11 — газоотделитель; 12 — сборник суспензии; 13 — аппарат для разложения катализатора; 14, 17 — центрифуги; 15 — аппарат для нейтрализации маточника; 16 — промыватель; 18 — сушилка с кипящим слоем.

титана. Соотношение алкилалюминия к тетрахлориду титана составляет от 1 : 1 до 1 : 2.

Катализаторный комплекс легко разрушается под влиянием кислорода воздуха и влаги, поэтому полимеризацию проводят в атмосфере азота в среде обезвоженного растворителя.

В промышленности полиэтилен получают по полупрерывной схеме в присутствии каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_4$. Применение диэтилалюминийхлорида более предпочтительно, чем триэтилалюминия, так как он легче поддается очистке, имеет более низкую стоимость и менее огневопасен.

Технологический процесс производства полиэтилена при низком давлении (рис. II.3) состоит из стадий приготовления катализаторного комплекса, полимеризации этилена, промывки, выделения и сушки полимера. По данной схеме стадии полимеризации этилена, а также выделения и сушки полимера осуществляются непрерывно.

Катализаторный комплекс готовится путем смешения растворов диэтилалюминийхлорида и тетрахлорида титана в бензине, подаваемых из мерников 1 и 2 в смеситель 3 при 25—50 °С. Полученный комплекс выдерживают в течение 15 мин, а затем разбавляют в аппарате 4 до концентрации 1 кг/м³ бензином, поступающим через счетчик.

Готовая суспензия катализатора поступает в промежуточную емкость 5, откуда дозирующими насосами непрерывно подается в полимеризатор 6. Туда же подается смесь свежего этилена с водородом через регулятор расхода или счетчик.

Полимеризация этилена проводится по режиму:	
Температура, °С	70—80
Давление, МПа	0,15—0,2
Концентрация катализатора в бензине, кг/м ³	Около 1
Степень конверсии этилена, %	Около 98
Концентрация полиэтилена на выходе из аппарата, кг/м ³	100

Тепловой эффект реакции полимеризации этилена составляет 345 кДж/кг. В связи с плохой теплопроводностью стенок реактора из-за налипания на них полиэтилена, съем тепла осуществляется циркулирующей парогазовой смеси этилен — бензин с помощью газодувки 7 и бензина с помощью насоса 8. Нагретая парогазовая смесь поступает в скруббер 9, в котором за счет непосредственного контакта с холодным бензином охлаждается и очищается от частиц полимера, вынесенных из полимеризатора 6.

Бензин (конденсат) из скруббера 9 насосом 8 подается через холодильник 10 (и счетчик) на орошение скруббера и в полимеризатор. Охлажденный этилен из скруббера 9 через газоотделитель 11 поступает в полимеризатор 6. Количество свежего этилена регулируется давлением в полимеризаторе.

Суспензия полиэтилена в бензине поступает в аппарат 13, в котором она обрабатывается изопропиловым спиртом для разложения остатков катализаторного комплекса. Компоненты катализатора в форме алкоголятов переходят в раствор и вместе с разбавителем поступают на центрифугу. Полимер отделяется от маточника на центрифугах непрерывного действия 14.

Маточник (спирто-бензиновая смесь) из центрифуги 14 поступает в аппарат 15 для нейтрализации с помощью 20%-ного раствора изопропилата натрия, а затем — на регенерацию.

Пасту полиэтилена из центрифуги 14 подают в промыватель 16. Окончательно полимер промывают на центрифуге 17 регенерированным растворите-

лем или водой до содержания золы в полимере не более 0,05% и подают на сушку. Сушка осуществляется в агрегате непрерывного действия 18 в кипящем слое горячим азотом до содержания влаги в полимере не более 0,1%. Высушенный полимер поступает на грануляцию или упаковку.

В настоящее время освоено производство высокомолекулярного полиэтилена НД с молекулярной массой от 2 000 000 до 3 000 000. Его получают полимеризацией этилена в жидкой фазе в присутствии гетерогенных металлоорганических катализаторов типа Циглера — Натта. Высокомолекулярный полиэтилен НД имеет плотность 936—940 кг/м³, темп. пл. 133—137 °С, ударную вязкость 100—150 кДж/м², модуль упругости при изгибе 540—580 МПа и стойкость к растрескиванию не менее 500 ч. Он выпускается в виде порошка и предназначен для изготовления методом прессования различных технических изделий, несущих большие ударные нагрузки и стойких к истиранию.

Полиэтилен среднего давления (высокой плотности)

Полиэтилен среднего давления (СД) получают полимеризацией этилена в растворителе при 130—150 °С и давлении 3,5—4 МПа в присутствии катализаторов, представляющих собой оксиды металлов переменной валентности (Cr, Mo, V), нанесенных на алюмосиликат, который обычно содержит 75—90% диоксида кремния.

Оксидный хромовый катализатор готовят путем пропитки алюмосиликатного носителя водным раствором триоксида хрома (CrO₃). Пропитанный оксидами хрома носитель сушат при

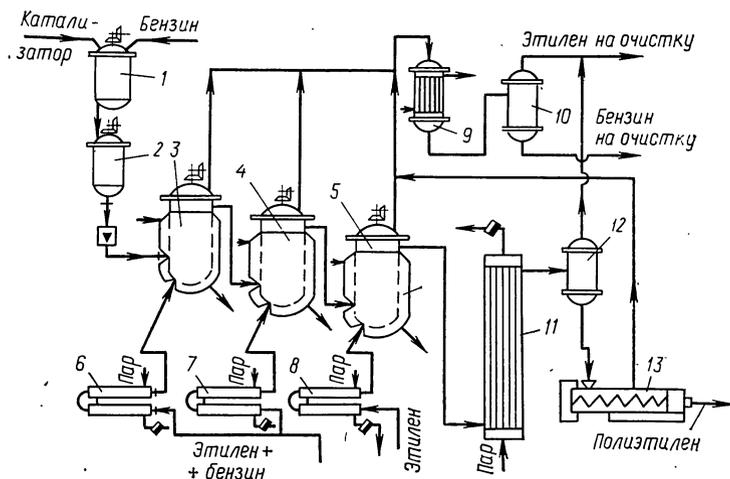


Рис. П.4. Схема процесса производства полиэтилена среднего давления в жидкой фазе:

1 — аппарат для приготовления суспензии катализатора; 2 — сборник суспензии; 3, 4, 5 — полимеризаторы; 6, 7, 8 — подогреватели; 9 — холодильник; 10, 12 — сепараторы; 11 — концентратор раствора полиэтилена; 13 — экструдер для выделения и грануляции полиэтилена.

100—200 °С. Оптимальное количество оксидов хрома составляет 5—6%.

Для увеличения активности катализатор перед использованием подвергают активации путем нагревания его взвеси в сухом воздухе в течение 5 ч при 500—550 °С. В этих условиях 80—90% хрома остается в шестивалентном состоянии. Активированный катализатор охлаждают сухим воздухом и хранят в герметичной таре.

Технологическая схема процесса получения полиэтилена СД показана на рис. П.4.

Процесс состоит из стадий подготовки исходного сырья (этилена, катализатора и растворителя), полимеризации этилена, концентрирования раствора полиэтилена, выделения и грануляции полимера, регенерации растворителя и катализатора.

Суспензия катализатора в бензине, приготовленная в аппарате 1, поступает в сборник 2, из которого с помощью дозатора непрерывно подается в первый полимеризатор каскада полимеризаторов 3, 4 и 5. Одновременно в этот полимеризатор подаются этилен и бензин, предварительно нагретые в теплообменнике 6 до 120 °С. В полимеризаторе при температуре 140—145 °С и давлении 4 МПа в присутствии катализатора протекает процесс полимеризации этилена до 8%-ной концентрации полиэтилена в бензине. Раствор полиэтилена по обогреваемому трубопроводу, а также смесь этилена с бензином через теплообменник 7 подаются во второй полимеризатор, в котором при том же режиме процесс продолжается до концентрации полиэтилена в растворе, равной 14%. Далее реакционная смесь поступает в третий полимеризатор, где процесс продолжается до концентрации полиэтилена в растворе, равной 18—20%. Съем тепла реакции осуществляется за счет подачи этилена, обогреваемого в теплообменнике 8.

Все три полимеризатора имеют одинаковую конструкцию и представляют собой автоклавы объемом 16 м³, снабженные турбинными мешалками и рубашками для поддержания необходимой температуры. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в реакторы (в кг/ч):

Этилен на полимеризацию	1000
Катализатор	1
Этилен циркуляционный	9000
Бензин	6000

Парогазовая смесь из полимеризатора поступает в конденсатор 9, охлаждаемый низкотемпературным хладагентом. Охлажденная до 60 °С смесь поступает в сепаратор 10. Этилен и бензин после разделения и очистки возвращаются в цикл. Раствор полиэтилена отделяется от катализатора фильтрованием и передается в концентратор 11, в котором за счет дросселирования раствора с 4 по 1 МПа в результате испарения бензина и растворенного этилена происходит концентрирование до 35% полиэтилена. Смесь поступает в сепаратор-дегазатор 12, в котором концентрированный раствор полиэтилена отделяется от этилена и паров бензина. После этого полиэтилен поступает в экструдер 13, где за счет дальнейшего дросселирования раствора до атмосферного давления бензин закипает и выделяется, а полиэтилен поступает в гранулирующую часть, режется на гранулы, охлаждается и упаковывается.

К достоинствам производства полиэтилена СД на оксидно-металлических катализаторах относится меньшая токсичность

и большая безопасность применяемых катализаторов по сравнению с металлоорганическими катализаторами, а также возможность их многократной регенерации.

К недостаткам способа относится необходимость проведения дополнительных операций, связанных с выделением и очисткой полимера, большим расходом растворителя и его регенерацией, что усложняет производственный процесс.

Свойства полиэтилена

Полиэтилен представляет собой термопластичный полимер плотностью 910—970 кг/м³ и т. разм. 110—130 °С.

Выпускаемый в промышленности разными методами полиэтилен различается по плотности, молекулярной массе и степени кристалличности.

	Полиэтилен низкой плот- ности (ВД)	Полиэтилен высокой плот- ности (НД и СД)
Плотность, кг/м ³	910—930	950—970
Молекулярная масса	80000—500000	80000—800000
Степень кристалличности, %	50—65	75—90

В зависимости от свойств и назначения полиэтилен выпускается различных марок, отличающихся плотностью, показателем текучести расплава, наличием или отсутствием стабилизаторов.

Ниже приводятся показатели основных физико-механических свойств полиэтиленов:

	Полиэтилен низкой плот- ности	Полиэтилен высокой плотности
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	9,8—16,7	21,6—32,4
при изгибе	11,8—16,7	19,6—39,2
Относительное удлинение при разрыве, %	500—600	300—800
Модуль упругости при растяжении, МПа	147—245	540—981
Модуль упругости при изгибе, МПа	118—255	636—735
Твердость по Бринеллю, МПа	13,7—24,5	44,2—63,8
Число перегибов пленки на 180 град	3000	1500—2000

При длительном действии статических нагрузок полиэтилен деформируется. Предел длительной прочности для полиэтилена низкой плотности равен 2,45 МПа, для полиэтилена высокой плотности — 4,9 МПа.

Готовые изделия из полиэтилена, находящиеся длительное время в напряженном состоянии, могут растрескиваться.

С увеличением молекулярной массы, уменьшением степени кристалличности и полидисперсности стойкость к растрескиванию полиэтилена возрастает.

Показатели теплофизических свойств полиэтилена приведены ниже:

	Полиэтилен низкой плотности	Полиэтилен высокой плотности
Температура плавления, °С	105—108	120—130
Теплостойкость по НИИПП, °С	108—115	120—135
Удельная теплоемкость при 25 °С, кДж/(кг·К)	1,9—2,5	1,9—2,4
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,29	0,42
Термический коэффициент линейного расширения в интервале 0—100 °С, 1/град	$(2,2—5,5) \cdot 10^{-4}$	$(1—6) \cdot 10^{-4}$
Термический коэффициент объемного расширения в интервале 50—100 °С, 1/град	$(6,0—16,0) \cdot 10^{-4}$	$(5—16,5) \cdot 10^{-4}$
Температура хрупкости (морозостойкость), °С	от —80 до —120	от —70 до —150

С повышением плотности полиэтилена его температура плавления повышается.

Изделия из полиэтилена низкой плотности могут эксплуатироваться при температурах до 60 °С, из полиэтилена высокой плотности — до 100 °С. Полиэтилен становится хрупким только при —70 °С, поэтому изделия из него могут эксплуатироваться в суровых климатических условиях.

Полиэтилен обладает высокой водостойкостью, водопоглощение полиэтилена низкой плотности за 30 сут при 20 °С составляет 0,04%, полиэтилена высокой плотности 0,01—0,04%.

Полиэтилен обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Ниже приведены электрические показатели свойств полиэтиленов:

	Полиэтилен низкой плотности	Полиэтилен высокой плотности
Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	2,2—2,3	2,1—2,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц и 20 °С	$(2—3) \cdot 10^{-4}$	$(2—5) \cdot 10^{-4}$
Удельное электрическое сопротивление поверхностное, Ом	$< 10^{14}$	$< 10^{14}$
объемное, Ом·м	10^{15}	10^{15}
Электрическая прочность при переменном токе для образца толщиной 1 мм, кВ/мм	45—60	45—60

Плотность полиэтилена существенно не влияет на его электрические свойства. Примеси, содержащиеся в полиэтилене высокой плотности, увеличивают диэлектрические потери. Однако небольшие диэлектрические потери позволяют применять его в качестве ценного диэлектрика в широком диапазоне частот и температур.

Полиэтилен не растворяется при комнатной температуре в органических растворителях. При температуре выше 70 °С он

набухает и растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах.

Полиэтилен стоек к действию концентрированных кислот, щелочей и водных растворов солей. Концентрированная серная и соляная кислоты практически не действуют на полиэтилен. Азотная кислота и другие сильные окислители разрушают полиэтилен.

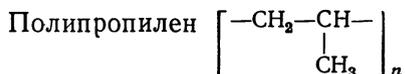
Для увеличения стойкости к термоокислительным процессам и атмосферным воздействиям в полимер вводят различные стабилизаторы.

Переработка и применение полиэтилена

Полиэтилен перерабатывается всеми методами, применяемыми для переработки термопластов: литьем под давлением, экструзией и прессованием. Около половины всего выпускаемого полиэтилена ВД расходуется на производство пленки, используемой в сельском хозяйстве и для упаковки продуктов. Из полиэтилена изготовляют, главным образом, предметы домашнего обихода, игрушки, конструкционные детали, трубы. Он применяется в качестве электроизоляционного материала в радиотехнике и телевидении, в кабельной промышленности, в строительстве, в качестве антикоррозионных покрытий, для пропитки тканей, бумаги, древесины и т. д.

Полиэтилен всех марок является физиологически безвредным, поэтому он широко применяется в медицине, в жилищном строительстве, а также для получения различных бытовых изделий и товаров народного потребления.

ПОЛИПРОПИЛЕН



в промышленности получают в присутствии каталитической системы типа Циглера — Натта $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ в среде экстракционного бензина и в среде легкого растворителя — пропан-пропиленовой фракции или в массе мономера, а также в присутствии высокоактивной каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, TiCl_3 и основания Льюиса в среде *n*-гептана.

Полимеризацию пропилена осуществляют в суспензии и растворе, в массе и в газовой фазе. В растворе процесс проводят при более высоких температурах и давлении, чем в суспензии. В газовой фазе скорость процесса и степень изотактичности полимера ниже, чем в жидкой фазе. В жидкой фазе содержание атактического полипропилена не превышает 10%, тогда как в газовой фазе оно достигает 25%. Основными недостатками указанных процессов являются необходимость разложения катализатора ввиду высокой чувствительности к нему полипропиле-

на, удаление из полимера атактического полипропилена, очистка промывной жидкости, регенерация растворителей.

Получаемый полипропилен представляет собой в основном кристаллический полимер стереорегулярного строения.

Ценные физико-механические свойства полипропилена обусловлены высоким содержанием кристаллической фазы, поэтому каталитические системы, применяемые для его получения, должны обладать высокой стереоспецифичностью.

Сырье для получения полипропилена

Исходным сырьем для производства полипропилена является пропилен. Пропилен выделяют из пропан-пропиленовой фракции, получаемой при крекинге и пиролизе нефтяных углеводородов. Выделенная пропиленовая фракция, содержащая около 80% пропилена, подвергается дополнительной ректификации; в результате получают пропилен 98—99%-ной концентрации.

Пропилен высокой степени чистоты, не содержащий влаги, кислорода, оксидов углерода и других примесей, отравляющих катализатор полимеризации, получают дополнительной очисткой.

Наличие в пропилене насыщенных углеводородов этана и пропана не влияет на процесс образования полимера. На этом основан технологический процесс полимеризации пропилена в виде пропан-пропиленовой фракции, содержащей 30% пропилена и 70% пропана, разработанный в Советском Союзе, в котором пропан является растворителем и используется для отвода тепла реакции.

Полимеризация пропилена

Полимеризация пропилена в присутствии катализаторов Циглера — Натта протекает по ионно-координационному механизму.

При полимеризации пропилена образующаяся макромолекула полипропилена состоит из элементарных звеньев регулярно чередующихся вторичных и третичных атомов углерода. Каждый третичный атом углерода является асимметрическим и может иметь одну из двух (D- или L-) стереических конфигураций. Подбирая условия полимеризации и катализатор, можно получить полипропилен, содержащий в основном одну из заданных структур. Такие полимеры называются *изотактическими*. Полимеры, в цепи которых попеременно чередуются асимметрические атомы углерода D- и L-конфигурации, называются *синдиотактическими*. В атактическом полипропилене асимметрические атомы D- и L-конфигурации располагаются беспорядочно. Изотактические и синдиотактические полимеры объединяются под общим названием *стереорегулярных полимеров*. Кроме того, в полипропилене имеются участки со стереоблоч-

ной структурой, содержащей изотактический и атактический полипропилен.

Полипропилен, выпускаемый в промышленности, представляет собой смесь различных структур, соотношение которых зависит от условий проведения процесса. Наиболее ценным материалом является полимер с низким содержанием примесей атактических и стереоблочных структур.

В зависимости от молекулярной массы и содержания изотактической части свойства полипропилена изменяются в широких пределах. Наибольший практический интерес представляет полипропилен с молекулярной массой 80 000—200 000 и содержанием изотактической части 80—95%.

Содержание в полимере изотактической части зависит от применяемых для полимеризации катализаторов. Стереорегулярный полимер образуется только в присутствии таких катализаторов, которые обладают способностью ориентировать элементарное звено в определенном положении по отношению к ранее присоединенным группам. Молекулы мономера вначале адсорбируются на поверхности твердого катализатора, ориентируются и затем присоединяются к цепи полимера.

Полимеризацию пропилена проводят в присутствии каталитического комплекса $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_3$ и других катализаторов.

Соотношение компонентов в каталитической системе влияет на скорость полимеризации и на стереоспецифичность. При мольном соотношении $AlR_2Cl : TiCl_3 = 2 : 1$ проявляется максимальная активность катализатора, а при соотношении, превышающем 3 : 1 — наибольшая стереоспецифичность.

Трихлорид титана существует в нескольких кристаллических модификациях (α , β , γ , δ). В присутствии трихлорида титана фиолетовой α -формы получается полимер с наибольшим количеством изотактического полипропилена — 80—90%, при использовании трихлорида титана коричневой β -формы образующийся полимер содержит только 40—50%.

Производство полипропилена

В промышленности изотактический полипропилен получают стереоспецифической полимеризацией пропилена на комплексных катализаторах типа Циглера — Натта. Тепловой эффект полимеризации пропилена составляет около 58,7 кДж/моль или 1385 кДж/кг (в 2,4 раза меньше, чем при полимеризации этилена). Это дает возможность отводить тепло полимеризации через рубашку аппарата, охлаждаемую водой, не прибегая к специальным методам отвода тепла (кипение растворителя, циркуляция газа и др.). Полимеризацию проводят в среде растворителя, обычно жидкого углеводорода (бензина, *n*-гептана, уайт-спирита).

Технологический процесс получения полипропилена (рис. II.5) состоит из стадий приготовления катализаторного комп-

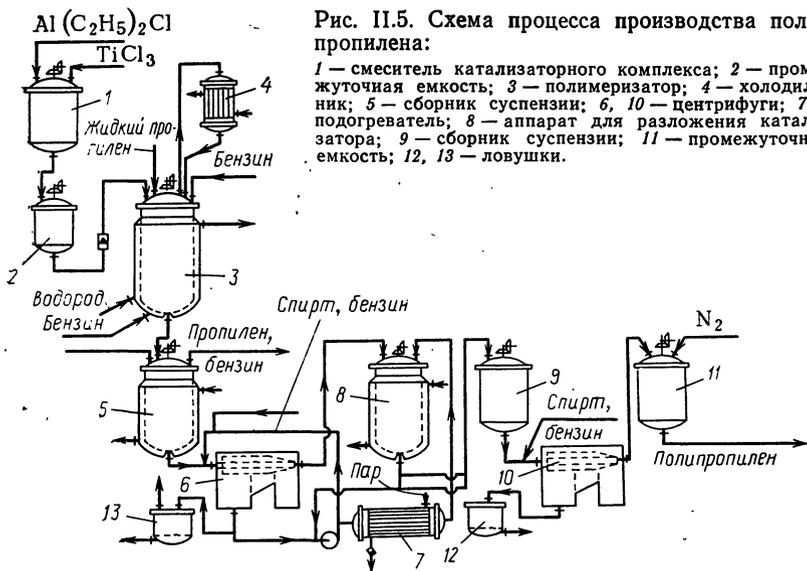


Рис. П.5. Схема процесса производства полипропилена:

1 — смеситель каталитического комплекса; 2 — промежуточная емкость; 3 — полимеризатор; 4 — холодильник; 5 — сборник суспензии; 6, 10 — центрифуги; 7 — подогреватель; 8 — аппарат для разложения катализатора; 9 — сборник суспензии; 11 — промежуточная емкость; 12, 13 — ловушки.

лекса, полимеризации пропилена, удаления непрореагировавшего мономера, разложения каталитического комплекса, промывки полимера, отжима от растворителя, сушки полимера, окончательной обработки полипропилена, регенерации растворителя.

Приготовление каталитического комплекса осуществляется смешением 5%-ного раствора диэтилалюминийхлорида в бензине с трихлоридом титана в смесителе 1. Суспензия катализатора поступает в промежуточную емкость 2, из которой дозируется в полимеризатор 3. Полимеризатор представляет собой аппарат емкостью 25 м³, снабженный якорной мешалкой, рубашкой для обогрева и охлаждения и холодильником 4. В полимеризатор при перемешивании непрерывно подаются жидкий пропилен, каталитический комплекс, бензин и водород.

Продолжительность реакции при температуре 70 °С и давлении 1,0 МПа составляет около 6 ч. Степень конверсии 98%.

Ниже приведены соотношения компонентов (в масс. ч.):

Пропилен										100
Катализатор	[Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl : TiCl ₃ = 3 : 1]									9
Бензин										225

Из полимеризатора полимер в виде суспензии поступает в сборник 5, где за счет снижения давления осуществляется сдвух растворенного в бензине непрореагировавшего пропилен и разбавление суспензии бензином до соотношения полимер : бензин = 1 : 10 (масс. ч.).

Разбавленная суспензия обрабатывается на центрифуге 6 раствором изопропилового спирта в бензине (до 25%-ной концентрации по массе).

Разложение остатков катализатора проводится в аппарате 8 при интенсивном перемешивании суспензии подогретым до 60 °С раствором изопропилового спирта в бензине (фугатом). Суспензия полимера через сборник 9 подается на промывку и отжим в центрифугу 10, затем в емкость 11, откуда на сушку, грануляцию и упаковку.

Непрореагировавший пропилен, растворитель, промывные растворы и азот поступают на регенерацию и возвращаются в цикл.

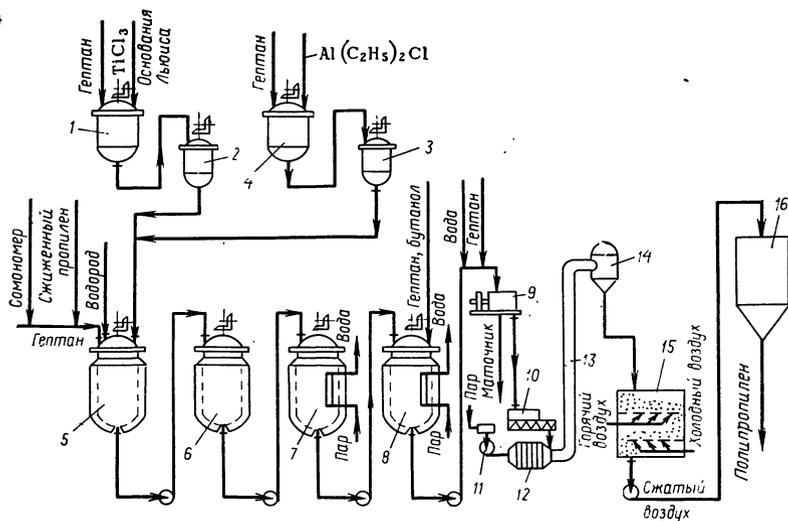


Рис. II.6. Схема процесса производства полипропилена на высокоактивном катализаторе:

1, 4 — смесители-диспергаторы; 2, 3 — мерники; 5 — форполимеризатор; 6, 7 — полимеризаторы; 8 — дегазатор; 9 — центрифуга; 10 — питатель; 11 — вентилятор; 12 — калорифер; 13 — труба-сушилка; 14 — бункер; 15 — сушилка в кипящем слое; 16 — промежуточная емкость.

При получении полипропилена полимеризацией пропан-пропиленовой фракции (30% пропилена и 70% пропана) в качестве растворителя используется пропан. Полимеризацию проводят в массе мономера, добавляя избыток пропилена и бензин. Необходимое давление в аппарате создается за счет паров растворителя пропан-пропиленовой фракции, пропана, бензина, остатка и мономера.

Образовавшийся полипропилен выпадает в виде белого порошка. Дальнейшие процессы обработки полипропилена — разложение каталитического комплекса, промывка полимера, сушка и грануляция проводятся так же, как описано выше.

Освоен промышленный способ получения полипропилена на высокоактивном катализаторном комплексе, состоящем из диэтилалюминийхлорида $[Al(C_2H_5)_2Cl]$ в гептане, хлорида титана ($TiCl_3$) в гептане, хлорида алюминия ($AlCl_3$) в гептане или хлорида магния ($MgCl_2$) в гептане. Полимеризацию пропилена осуществляют в среде гептана под давлением 0,9—1,2 МПа и температуре 65—75 °С.

Технологический процесс производства полипропилена (рис. II.6) состоит из операций приготовления катализаторного комплекса, полимеризации сжиженного пропилена, сополимеризации пропилена с этиленом, промывки суспензии полимера, отжима полимера центрифугированием, сушки, грануляции, расфасовки и упаковки.

Приготовление катализаторного комплекса проводится периодическим способом в смесителях-диспергаторах в гептане.

В аппарат 1 загружают гептан, твердый $TiCl_3$ и $AlCl_3$ (основание Льюиса). В аппарат 4 вводят гептан и $Al(C_2H_5)_2Cl$ в виде 10%-ного раствора в гептане. После перемешивания диспергированные продукты в гептане поступают в промежуточные емкости-мерники 2, 3, из которых подаются на стадию полимеризации в форполимеризатор 5 и оттуда в аппарат с мешалкой 6. В реакторы непрерывно подается пропилен, гептан, каталитический комплекс и водород. Съем тепла осуществляется деминерализованной водой, циркулирующей через рубашку и специальные встроенные устройства.

Для регулирования плотности и других свойств полимера в систему вводят этилен. Сополимеризация осуществляется в две стадии: первая стадия проводится непрерывно в одном реакторе 5 при температуре $65^\circ C$ и давлении 0,3 МПа для снижения образования атактического полимера. Вторая стадия — непосредственно сополимеризация — проводится периодически в трех реакторах 5, 6, 7.

Полученная суспензия полимера в гептане выгружается из реактора, разбавляется гептаном, содержащим $Al(C_2H_5)_2Cl$, и подается на сополимеризацию. После заполнения реактора подается пропилен, а затем этилен и водород.

Далее суспензия полимера подвергается дегазации в аппарате 8, в который одновременно подается горячий гептан и бутанол для разложения каталитического комплекса. Пропилен, насыщенный парами гептана и бутанола, после конденсации направляется на нейтрализацию.

Промывка суспензии полимера проводится деминерализованной водой при $65-70^\circ C$. Водно-гептановая суспензия полимера направляется в отстойник, в котором происходит отделение водной фазы, содержащей бутанол, и остатков катализаторного комплекса. Гептановая фаза, содержащая полимер, подвергается второй промывке.

Затем суспензия подается на центрифугу 9, промывается горячим гептаном для отделения атактического полипропилена, водно-бутанольной смесью для удаления продуктов распада катализатора и водой. Влажный полимер поступает на сушку в трубу-сушилку 13 и в сушилку с псевдооживленным слоем 15. Полипропилен-порошок далее пневмотранспортом передается в промежуточную емкость 16, откуда направляется на грануляцию, расфасовку и упаковку.

В качестве стабилизаторов применяют амины (дифениламин), а также технический углерод, который вводят в полимер в количестве 1—2%.

Гептан и водно-бутанольная смесь подвергаются регенерации, гептан и бутанол возвращаются в цикл.

Одним из основных направлений совершенствования производства полипропилена является разработка более активных каталитических комплексов, которые можно было бы вводить в небольшом количестве для того, чтобы продукты его разложения не влияли на свойства полимера. При этом отпадает необходимость в стадиях промывки полимера и регенерации промывной жидкости.

Свойства и применение полипропилена

Изоатактический полипропилен представляет собой твердый термопластичный полимер с темп. пл. $165-170^\circ C$ и плотностью $900-910 \text{ кг/м}^3$.

Ниже приведены показатели основных физико-механических свойств полипропилена:

Молекулярная масса	80 000—200 000
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	245—392
Относительное удлинение при разрыве, %	200—800
Ударная вязкость, кДж/м ²	78,5
Твердость по Бринеллю, МПа	59—64
Теплостойкость по методу НИИПП, °С	160
Максимальная температура эксплуатации (без нагрузки), °С	150
Температура хрупкости, °С	От —5 до —15
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01—0,03
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹⁴ —10 ¹⁵
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0002—0,0005
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	2,1—2,3

Полипропилен имеет более высокую теплостойкость, чем полиэтилены низкой и высокой плотности. Он обладает хорошими диэлектрическими показателями, которые сохраняются в широком интервале температур. Благодаря чрезвычайно малому водопоглощению его диэлектрические свойства не изменяются при выдерживании во влажной среде.

Полипропилен нерастворим в органических растворителях при комнатной температуре; при нагревании до 80 °С и выше он растворяется в ароматических (бензоле, толуоле), а также хлорированных углеводородах. Полипропилен устойчив к действию кислот и оснований даже при повышенных температурах, а также к водным растворам солей при температурах выше 100 °С, к минеральным и растительным маслам. Старение стереорегулярного полипропилена протекает аналогично старению полиэтилена.

Полипропилен меньше, чем полиэтилен, подвержен растрескиванию под воздействием агрессивных сред.

Одним из существенных недостатков полипропилена является его невысокая морозостойкость (—30 °С). В этом отношении он уступает полиэтилену. Полипропилен перерабатывается всеми применяемыми для термопластов способами.

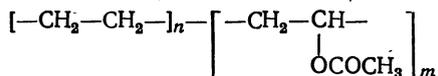
Модификация полипропилена полиизобутиленом (5—10%) улучшает перерабатываемость материала, повышает его гибкость, стойкость к растрескиванию под напряжением и снижает хрупкость при низких температурах.

Пленки из полипропилена обладают высокой прозрачностью; они теплостойки, механически прочны и имеют малую газо- и паропроницаемость. Полипропиленовое волокно прочно; оно пригодно для изготовления технических тканей, для изготовления канатов.

Полипропилен применяется для производства пористых материалов — пенопластов.

Сополимеры этилена с другими мономерами

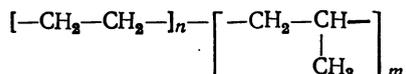
Сополимер этилена с винилацетатом (севилен)



получают совместной полимеризацией исходных мономеров под высоким давлением в присутствии инициаторов радикальной полимеризации в трубчатом реакторе. Сополимер содержит от 5 до 50% винилацетата. Севилен превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах.

Сополимеры этилена с винилацетатом применяются для получения пленок, лаков, клеев. Они используются в полиграфической, обувной, мебельной промышленности и др.

Сополимер этилена с пропиленом



получают в присутствии металлоорганических катализаторов по режиму, аналогичному получению полиэтилена НД в жидкой фазе.

Для производства твердых сополимеров применяют смеси с небольшим содержанием пропилена [обычно 3—10% (об.)]. Такие сополимеры имеют кристаллическую структуру и обладают ценными техническими свойствами. При более высоком содержании пропиленового компонента в сополимере (свыше 20%) значительно ухудшается механическая прочность получаемого материала.

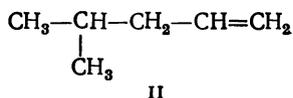
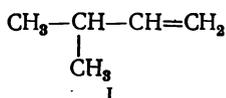
Стереоблок-сополимеры этилена и пропилена, называемые *полиалломерами*, имеют такую же высокую степень кристалличности, как и гомополимеры (что отличает их от обычных сополимеров этилена с пропиленом).

Стереоблок-сополимеры этилена с пропиленом обладают ценными техническими свойствами, так как сочетают положительные свойства полиэтилена и изотактического полипропилена. Они перерабатываются в изделия литьем под давлением и экструзией.

ПОЛИМЕРЫ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ α -ОЛЕФИНОВ

Высшие α -олефины полимеризуются с образованием кристаллических полимеров стереорегулярного строения и более высокой, чем у полипропилена, температурой плавления. Так, полимеры

3-метилбутена-1 (I), 4-метилпентена-1 (II)

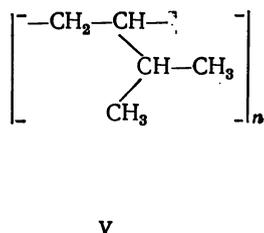
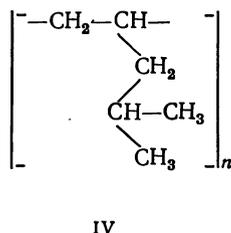
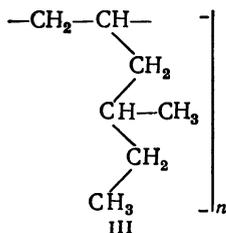


плавятся выше 200 °С.

Поли-4-метилгексен-1 (III) плавится при 170—180 °С. Из α-олефинов с циклическими заместителями, например из 4-фенилбутена-1 или винилциклогексана, образуются кристаллические полимеры с темп. пл. соответственно 160 и 300 °С.

Поли-4-метилпентен-1 (IV) является жестким прозрачным полимером с высокой теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. По химической стойкости он аналогичен полиэтилену. Полимер можно перерабатывать в изделия литьем под давлением, экструзией и другими методами.

Поли-3-метилбутен-1 (V), обладающий волокнообразующими свойствами, применяют для изготовления синтетического волокна.

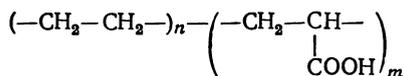


Полимер винилциклогексана, обладающий хорошими диэлектрическими свойствами и очень высокой теплостойкостью, может использоваться для электроизоляции, выдерживающей действие высоких температур.

Благодаря своим ценным техническим свойствам полимеры этих α-олефинов могут найти применение для различных целей, особенно в новой технике.

Сополимеризацией олефинов с моно- и дикарбоновыми ненасыщенными кислотами и нейтрализацией образующихся сополимеров гидроксидами и солями одно-, двух- и трехвалентных металлов получают иономеры.

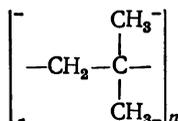
Промышленное значение получили иономеры на основе сополимера этилена с акриловой кислотой



Иономеры могут перерабатываться всеми применяемыми для термопластов методами. Они применяются для получения пленок, листов, труб и других изделий, отличающихся повышенной прочностью и стойкостью к растрескиванию.

ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

Полиизобутилен



представляет собой каучукоподобный эластичный материал, получаемый полимеризацией изобутилена.

Производство полиизобутилена

Впервые полимеризацию изобутилена осуществил А. М. Бутлеров в 1873 г. Полимеры с молекулярной массой около 50 000 применяются в качестве добавок для загустевания смазочных масел, изготовления консистентных смазок и др.

Высокомолекулярный полиизобутилен получают полимеризацией по катионному механизму при низких температурах в присутствии трифторида бора.

В промышленности полиизобутилен получают полимеризацией изобутилена в растворе жидкого этилена при температуре -100°C . При смешении с катализатором мгновенно происходит полимеризация изобутилена. Образующийся полимер имеет молекулярную массу 120 000—200 000. Выход полиизобутилена составляет около 100% (в пересчете на исходный изобутилен).

Свойства и применение полиизобутилена

Высокомолекулярный полиизобутилен обладает высокими химической стойкостью и водостойкостью. Он устойчив к действию кислот (в том числе к концентрированной азотной кислоте) и щелочей. По химической стойкости и диэлектрическим свойствам полиизобутилен уступает только полиэтилену и политетрафторэтилену.

Полиизобутилен характеризуется малой газопроницаемостью, высокими диэлектрическими показателями, но низкой прочностью и ползучестью.

Полиизобутилен применяется для внутренней и внешней защиты аппаратуры от коррозии, для обкладки металлических труб, железнодорожных цистерн и кислотохранилищ, как гидроизоляционный материал, для электроизоляции проводов и кабелей, как уплотнительный материал.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Производства полиэтилена и других полиолефинов относятся к категории пожароопасных и взрывоопасных (категория А). Этилен и пропилен образуют с воздухом взрывчатые смеси.

Концентрационные пределы воспламенения этилена составляют 3—32% (об.) и пропилена — 2,2—10,3% (об.). Оба мономера обладают наркотическим действием. Предельно допустимые концентрации в воздухе этилена — $0,05 \cdot 10^3$ кг/м³, пропилена — $0,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

Особенно опасно производство полиэтилена ВД, поскольку оно связано с применением высоких давлений и высокой температуры. В связи с возможностью взрывного разложения этилена во время полимеризации реакторы оборудуют специальными предохранительными устройствами (мембранами) и устанавливают в боксах. Управление процессом полностью автоматизировано.

При производстве полиэтилена НД и полипропилена особую опасность представляет применяемый в качестве катализатора диэтилалюминийхлорид. Он отличается высокой реакционной способностью — при контакте с водой или кислородом воспламеняется. Все операции с металлоорганическими соединениями должны проводиться в атмосфере чистого азота.

Небольшие количества (несколько граммов) триэтилалюминия можно хранить в запаянных ампулах из прочного стекла; большие количества следует хранить в герметически закрытых сосудах в среде сухого азота, очищенного от кислорода, либо в виде разбавленного раствора в каком-либо углеводородном растворителе (например, в бензине), не содержащем влаги.

Триэтилалюминий токсичен, при вдыхании его пары действуют на легкие. При попадании на кожу возникают болезненные ожоги.

Бензин — легковоспламеняющаяся жидкость. Температура вспышки для разных сортов бензина колеблется от —50 до 28 °С. Концентрационные пределы воспламенения смеси паров бензина с воздухом составляют 1,2—7% (об.). Изопропиловый спирт — также легковоспламеняющаяся жидкость. Концентрационные пределы воспламенения его паров с воздухом: 2—12% (об.). На организм человека оказывают наркотическое действие. Предельно допустимая концентрация в воздухе бензина $10,3 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

Порошкообразные полиолефины образуют с воздухом взрывоопасные смеси (например, ПДК полипропиленов $0,0126$ кг/м³). При транспортировании порошкообразных полиолефинов происходит образование аэрозолей и неизбежно накапливание зарядов статического электричества, что может привести к искрообразованию. Поэтому транспортирование полиолефинов по трубопроводам производят в атмосфере инертного газа (азота).

Электрооборудование должно быть взрывобезопасного исполнения; насосы, трубопроводы и другое оборудование должны быть заземлены.

Для защиты окружающей среды все вентиляционные выбросы из производственных помещений должны подвергаться очистке на специальных установках.

Сточные воды при отмывке полиэтилена НД и полипропилена от остатков катализатора и продуктов его распада, а также образующиеся при регенерации промывной жидкости должны подвергаться нейтрализации и тщательной очистке на специальных очистных сооружениях.

ЛИТЕРАТУРА

- Кристаллические полиолефины/Под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дока. Т. I, II. Пер. с англ./Под ред. Б. Э. Давыдова, М., Химия, 1970. 360 с.
- Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд. 2-е. М.—Л., Химия, 1966. 768 с. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 367 с.
- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. Л. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1976. 108 с.
- Миндлин С. С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. М.—Л., Химия, 1973. 350 с.
- Голосов А. П., Динцес А. И. Технология производства полиэтилена и полипропилена. М., Химия, 1978. 263 с.
- Архипова З. В., Григорьев В. А., Веселовская Е. В., Андреева И. Н., Семенова А. С., Северова Н. И., Шагилова А. В. Полиэтилен низкого давления. Л., Химия, 1980. 235 с.
- Иванюков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен. М., Химия, 1974. 272 с.
- Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (И. Н. Андреева, Е. В. Веселовская, Е. И. Наливайко и др.), Л., Химия, 1982. 80 с.
- Тенденции в производстве и переработке полиэтилена низкой плотности, получаемого при низком давлении. Г. В. Гроздова, Т. Смирнова, Ж. Химическая промышленность за рубежом, 1982, № 2, 1—15 с.

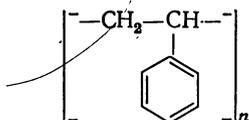
Глава III.

ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

К этому классу полимеров относятся полистирол и его сополимеры*. По объему производства полистирол занимает третье место, уступая в этом отношении только полиолефинам и поливинилхлориду. За последние 10 лет его производство в мире возросло более чем в 2 раза. Особенно быстро увеличивается выпуск АБС-пластиков — сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола; их производство составляет примерно 25% от общего объема полистирола.

ПОЛИСТИРОЛ

Полистирол



получают полимеризацией мономерного стирола.

* Привитые и блок-сополимеры рассматриваются в гл. XXII.

Полистирол представляет собой термопластичный материал с высокими диэлектрическими показателями. Он химически стоек, водостоек, бесцветен, прозрачен, растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, простых и сложных эфирах.

Однако полистирол имеет низкую механическую прочность и невысокую теплостойкость.

Длительная обработка полистирола при температуре выше 200°C в присутствии кислорода воздуха приводит к его деструкции.

Для улучшения свойств полистирола его сополимеризуют с различными виниловыми мономерами. Особенно важное значение имеют привитые и блок-сополимеры стирола с каучуками, обладающие повышенной ударной вязкостью (ударопрочные полистиролы).

Краткий исторический очерк

Впервые полистирол был получен в Германии еще в 1839 г., однако его промышленное производство термической полимеризацией стирола было освоено только в 1920 г. (по патенту Остроумьсленского).

Большим стимулом для увеличения объема производства стирола и полистирола послужила организация в США во время Второй мировой войны производства бутадиен-стирольного каучука.

В Советском Союзе исследования в области синтеза и полимеризации стирола проводились в 30—40-х годах Залкиндом, Зелинским, Ваншейдтом и др. Промышленное производство полистирола развернулось в послевоенные годы.

В 50—60-х годах были разработаны процессы производства сополимеров стирола с другими виниловыми мономерами, совмещения полистирола и сополимеров стирола с акрилонитрилом и каучуками, получен изотактический полистирол. Это позволило значительно улучшить механическую прочность полистирола, повысить его теплостойкость.

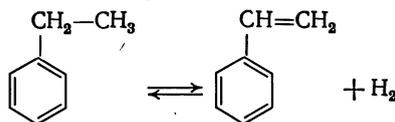
В последние годы наибольшее распространение получил ударопрочный полистирол, производимый в промышленности привитой сополимеризацией стирола или стирола и акрилонитрила к бутадиеновому каучуку.

В настоящее время в Советском Союзе освоены непрерывные процессы получения гомо- и сополимеров стирола в аппаратах большой единичной мощности, обеспечивающих высокую производительность и хорошее качество полистирольных продуктов.

Сырье для получения полистирола

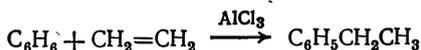
Стирол. Исходным сырьем для производства полистирола является стирол. Это — непредельный углеводород, представляющий собой при нормальных условиях бесцветную жидкость с характерным запахом. Т. кип. стирола 145,2°C (при 99 кПа), плотность 906 кг/м³, показатель преломления $n_D^{20} = 1,5469$.

В промышленности стирол получают в основном дегидрированием этилбензола в присутствии катализаторов:



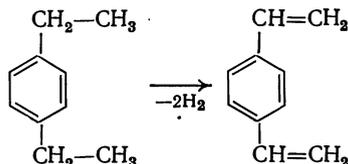
Стирол отделяют от примесей тщательной ректификацией.

Исходный продукт для синтеза стирола — этилбензол в промышленности получают из бензола и этилена, главным образом жидкофазным методом в присутствии трихлорида алюминия в качестве катализатора



Реакция алкилирования протекает с образованием не только моноалкилбензола, но и полиалкилбензолов.

Очистку сырого этилбензола производят ректификацией. Особенно важно удалить из него *n*-диэтилбензол, который при дегидрировании образует *n*-дивинилбензол:



В присутствии *n*-дивинилбензола при полимеризации стирола происходит сшивание линейных макромолекул полистирола, в результате чего получается неплавкий и нерастворимый продукт сетчатого строения, который не поддается переработке.

Нежелательной примесью является также этилбензол, который при выделении из полистирола вызывает его растрескивание или потускнение. Вода, находящаяся в мономере, вызывает помутнение полимера и ухудшение его диэлектрических свойств.

Присутствие в стироле полимера, образующегося при продолжительном хранении, является нежелательным.

Для предотвращения самопроизвольной полимеризации стирол обычно ингибируют *трет*-бутилпирокатехином или гидрохиноном. Ингибиторы удаляют перегонкой мономера в вакууме или промывкой разбавленной щелочью, после чего мономер тщательно высушивают.

Если стирол предназначен для полимеризации в эмульсии или суспензии, то после щелочной промывки и последующей отмывки водой мономер не сушат.

В некоторых случаях (например, при использовании стирола для термической полимеризации в блоке) вводят ингибитор в стирол нецелесообразно, так как тщательная очистка его перегонкой под вакуумом является довольно сложной операцией. В таких случаях хранение осуществляют в среде азота.

Полимеризация стирола

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

Аморфный полистирол получают разными способами — в блоке (в массе), эмульсии, суспензии или растворе в присутствии инициаторов, или без них (путем термической полимеризации).

Изотактический полистирол получают в присутствии стереоспецифических катализаторов Циглера — Натта. В процессе переработки при нагревании выше температуры плавления

(около 250 °С) изотактический полистирол необратимо переходит в аморфное состояние, что ограничивает его применение.

В промышленности полимеризацию стирола осуществляют в блоке, эмульсии и суспензии. Полимеризация в растворе не нашла широкого применения, так как получаемый полимер имеет сравнительно небольшую молекулярную массу и выделение его из раствора представляет значительные трудности. К тому же раствор полистирола (например, лак, клей) не может быть использован из-за низкой ударной прочности образующегося лакового покрытия, клевого шва.

Наиболее перспективными промышленными методами получения полистирола являются:

- 1) блочная полимеризация стирола с неполной конверсией мономера (непрерывный способ);
- 2) суспензионная полимеризация стирола (периодический способ);
- 3) блочно-суспензионная полимеризация стирола (периодический способ).

Блочная полимеризация стирола с полной конверсией мономера практически утратила свое значение в связи с малой интенсивностью процесса и получением полимера со свойствами, не отвечающими современным требованиям.

В последнее время все большее значение приобретает суспензионная полимеризация стирола (периодический способ) в аппаратах большой единичной мощности (100 м³ и более).

Эмульсионная полимеризация стирола (периодический способ) находит в промышленности гораздо меньшее применение, чем блочная, суспензионная и блочно-суспензионная.

Эмульсионный полистирол используется только для изготовления плиточных пенопластов конструкционного назначения, где требуется полимер с высокой молекулярной массой. Производство эмульсионного полистирола включает трудоемкие стадии сушки тонкодисперсного полимера и очистки большого количества сточных вод, загрязненных токсичным стиролом и другими веществами. Необходимость предварительной грануляции тонкодисперсного эмульсионного полистирола перед его переработкой также создает определенные технологические трудности. Получаемый эмульсионный полистирол имеет худшие диэлектрические свойства, чем полистирол, синтезируемый блочным и суспензионным способами.

Блочный полистирол

Полимеризация стирола в массе (блоке) в настоящее время получила большое распространение. Она может проводиться в присутствии и в отсутствие инициатора.

Инициаторами полимеризации по радикальному механизму обычно являются пероксид бензоила, динитрил азобисизомасляной кислоты и др. Продукты распада инициаторов входят в состав макромолекул полистирола, вследствие чего этим спосо-

Рис. III.1. Зависимость средней молекулярной массы полистирола от температуры полимеризации.

бом не удается получить полистирол с высокими диэлектрическими показателями.

В промышленности для получения полистирола высокой степени чистоты полимеризацию мономера осуществляют без инициатора (термическая полимеризация).

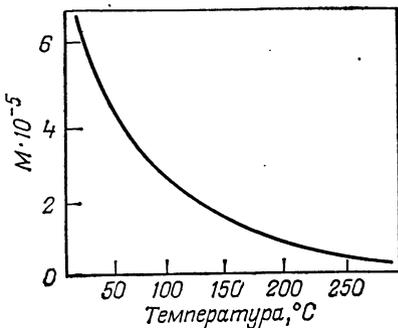
Кинетика радикальной полимеризации стирола до глубоких конверсий изучена значительно более полно, чем кинетика полимеризации других мономеров. Это позволяет весьма точно рассчитать температурный режим полимеризации для получения полистирола с заданными свойствами.

Термическая полимеризация стирола до полной конверсии мономера непрерывным способом в аппаратах колонного типа без перемешивания (принцип «идеального» вытеснения) в настоящее время не используется, поскольку этот процесс имеет ряд серьезных недостатков. Основными недостатками технологического процесса полимеризации стирола в массе с полной конверсией мономера являются его большая длительность, необходимость проведения процесса при высоких температурах (200—230 °C) на конечных стадиях для достижения высокой конверсии (99%), а также получение полимера с невысокой молекулярной массой (рис. III.1) и широким молекулярно-массовым распределением. Кроме того, с глубиной конверсии сильно возрастает вязкость реакционной массы, достигая к концу процесса $1 \cdot 10^3$ — $1 \cdot 10^4$ Па·с. Проведение термической полимеризации стирола до неполной конверсии мономера (80—95%) в каскаде аппаратов с перемешиванием (принцип «идеального» смешения) и удалением остаточного мономера позволяет осуществлять реакцию при более низких температурах (140—160 °C) и получать полистирол с более узким молекулярно-массовым распределением. При этом обеспечивается значительная интенсификация процесса и получение полистирола более высокого качества.

Промышленные процессы полимеризации стирола до неполной конверсии мономера были разработаны с помощью методов математического моделирования (см. гл. X).

Первым этапом моделирования процесса является математическое описание (модель) реакции термической полимеризации стирола. Для расчета промышленных процессов может быть использована не полная кинетическая модель, а зависимость брутто-скорости реакции от конверсии.

Для полистирола в интервале рабочих температур 110—150 °C молекулярная масса полимера зависит только от тем-



пературы и не зависит от степени конверсии мономера:

$$\bar{M} = 21,4 \exp(3820/T)$$

Второй этап моделирования процесса заключается в математическом описании реакторов для проведения процессов полимеризации. Он содержит описание свойств реакционной среды и условий теплообмена в реакторе. К свойствам реакционной среды относятся вязкость, теплопроводность, теплоемкость, давление паров над раствором полимера.

Особенностью полимеризации стирола является высокая вязкость реакционной среды, которая колеблется в реакторах от 1 до $1 \cdot 10^3$ Па·с.

Для обеспечения заданного теплообмена в реакторах используют мешалки определенного типа и рассчитывают затраты мощности на перемешивание. При конверсии до 40% и вязкости реакционной среды до 10 Па·с применяют листовые мешалки (в первом реакторе), при более высоких вязкостях становятся выгодными спиральные (ленточные) мешалки.

Одним из основных вопросов при полимеризации в изотермическом реакторе является отвод тепла. Высокую интенсивность процесса полимеризации стирола можно обеспечить при теплосъеме путем испарения и возврата мономера на полимеризацию. Кроме того, частичный сьем тепла осуществляется через рубашку аппарата. Необходимую разность температур между реакционной массой и хладагентом в рубашке реактора определяют из уравнения теплового баланса

$$Q_э + Q_N - Q_{вх} - Q_x = 0$$

где $Q_э$ — тепло экзотермической реакции; Q_N — тепло, выделяющееся при работе мешалки; $Q_{вх}$ — тепло, расходуемое на нагрев входного потока реакционной среды; Q_x — теплоотвод через стенку реактора.

Для обеспечения устойчивого режима в реакторе должно соблюдаться условие: изменение теплосъема в зависимости от температуры должно происходить быстрее, чем изменение тепловыделения.

После определения условий устойчивой работы реакторов решают вопрос о возможности управления ими и о выборе соответствующих средств автоматического регулирования.

В настоящее время блочная полимеризация стирола до неполной конверсии мономера в полимер проводится в каскаде реакторов с перемешиванием по двум вариантам: в отсутствие растворителей и с использованием растворителей.

Производство полистирола общего назначения осуществляется в присутствии этилбензола (15—20%), наличие которого в процессе облегчает отвод тепла, работу оборудования, особенно насосов, из-за снижения вязкости реакционной массы, а также управление процессом в целом.

Ниже приведены описания технологических процессов получения блочного полистирола общего назначения.

**Производство блочного полистирола общего назначения
до неполной конверсии мономера
в каскаде реакторов с перемешиванием.**

Наибольшее распространение получила технологическая схема производства блочного полистирола общего назначения в каскаде из двух реакторов с перемешиванием. Процесс включает стадии подготовки исходного стирола, полимеризации стирола в реакторах I-й и II-й ступеней, удаления и ректификации непрореагировавшего мономера, окрашивания расплава полистирола, грануляции полистирола, расфасовки и упаковки гранул полистирола.

Схема получения блочного полистирола в каскаде реакторов с перемешиванием показана на рис. III.2.

Из емкости 1 стирол непрерывно подается дозировочным насосом в реактор I-й ступени, который представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим дном емкостью 16 м³. Реактор снабжен ленточной мешалкой с частотой вращения 30—90 об/мин. Полимеризация в реакторе I-й ступени протекает при температуре 110—130 °С до конверсии 32—45% в зависимости от марки получаемого продукта. Съем избыточного тепла реакции происходит за счет испарения части стирола из реакционной массы.

Реактор II-й ступени 3 по конструкции и габаритам аналогичен реактору I-й ступени, но снабжен ленточной мешалкой с частотой вращения 2—8 об/мин. При этом обеспечивается эффективное перемешивание высоковязких реакционных сред. Полимеризация в реакторе II-й ступени протекает до 75—88%-ной степени конверсии при температуре 135—160 °С в зависимости от марки получаемого полимера.

Раствор полистирола в стироле из реактора II-й ступени выгружным насосом 5 подается в вакуум-камеру 6 через трубу, которая обогревается паром давлением не менее 2,25 МПа. При этом происходит дополимеризация стирола до 90%-ной степени конверсии.

Расплав полистирола поступает в вакуум-камеру 6 с температурой 180—200 °С. В трубчатке перегревателя вакуум-камеры расплав полистирола нагревается до 240 °С и поступает в полую камеру объемом 10 м³ с остаточным давлением 2,0—2,6 кН/м². При этом происходит испарение стирола из расплава и содержание остаточного мономера снижается до 0,1—0,3%. Пары стирола поступают на регенерацию и затем вновь возвращаются в емкость 1.

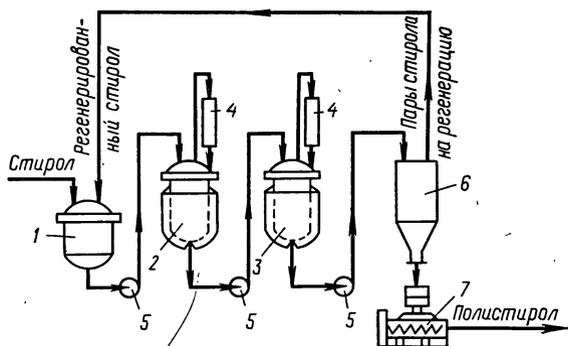


Рис. III.2. Схема процесса производства блочного полистирола в каскаде аппаратов с перемешиванием непрерывным способом:

1 — емкость для стирола; 2, 3 — каскад полимеризаторов (реакторов); 4 — холодильники; 5 — насосы; 6 — вакуум-камера; 7 — экструдер с гранулятором.

Расплав полистирола из вакуум-камеры 6 поступает в экструдер 7 и на грануляцию.

При получении полистирола общего назначения в присутствии этилбензола последний находится в замкнутом цикле в смеси со стиролом. Объем избыточного тепла реакции в аппаратах осуществляется испарением под вакуумом части стирола и этилбензола. Испаряемая смесь конденсируется и возвращается в зону реакции. Для поддержания нормальной работы мешалок в полимеризаторах непрерывно контролируется вязкость реакционной массы. Заданная вязкость поддерживается автоматически изменением подачи смеси стирола и этилбензола.

Оба полимеризатора работают под вакуумом, температура процесса колеблется на уровне 115—135 °С и 140—160 °С соответственно. Содержание полимера в реакторе I-й ступени достигает 30—40%, в реакторе II-й ступени — 65—70%. Раствор содержит 15—20% этилбензола. Из реактора II-й ступени раствор полимера поступает в испаритель, в котором поддерживается вакуум (остаточное давление около 2,6 кПа). Пары стирола и этилбензола удаляются, а расплав полимера собирается в нижней части испарителя, откуда с температурой 200—230 °С направляется на окрашивание и грануляцию.

Пары стирола и этилбензола из испарителя поступают в скруббер для очистки, затем конденсируются и возвращаются в исходную емкость стирола и этилбензола.

Таким образом, технологическая схема получения блочного полистирола общего назначения с использованием этилбензола в процессе отличается от технологической схемы, показанной на рис. III.2, только наличием скруббера и конденсатора паров стирола и этилбензола.

Сравнительная оценка способов блочной полимеризации стирола с полной и неполной конверсией мономера

Способ блочной полимеризации стирола с неполной конверсией мономера имеет ряд преимуществ перед способом блочной полимеризации с полной конверсией стирола:

1) производительность агрегата для полимеризации повышается более чем в 2 раза за счет сокращения продолжительности полимеризации, что обуславливает уменьшение капитальных вложений и энергозатрат;

2) аппаратурное оформление позволяет регулировать технологические параметры процесса и получать продукты различного качества в зависимости от требований потребителя;

3) полистирол, выходящий из вакуум-камеры, содержит меньше остаточного мономера (до 0,2%), чем продукт, выходящий из колонны с полной конверсией мономера (0,5%).

Однако при осуществлении процесса с неполной конверсией мономера неизбежны отходы — отгонные конденсаты стирола. При реализации крупных производств возникает необходимость использования отгонных конденсатов. При общей мощности производства 100—120 тыс. т/год полистирола получается около 10—12 тыс. т/год отгонных конденсатов.

Утилизация отгонных конденсатов осуществляется по двум направлениям: 1) очисткой отгонных конденсатов с получением

стирола стандартной чистоты (ректификация); 2) полимеризацией отгонных конденсатов с получением полистирола несколько худшего качества, но который можно использовать для производства менее ответственных изделий. В промышленности развиваются оба направления.

Суспензионный полистирол

Процесс суспензионной полимеризации стирола обладает рядом преимуществ по сравнению с процессом блочной полимеризации. Благодаря наличию водной дисперсионной среды облегчается отвод тепла экзотермической реакции, что упрощает управление процессом и регулирование режима работы реактора. Проведение полимеризации стирола в суспензии обеспечивает возможность широкого варьирования условий процесса и получения большого ассортимента марок полистирола.

Регулируемая молекулярная масса и достаточно узкое молекулярно-массовое распределение суспензионного полистирола по сравнению с блочным полимером обуславливают его большую ударную вязкость и теплостойкость. Кроме того, суспензионный полистирол имеет более низкое остаточное содержание мономера в готовом продукте (до 0,1%), что позволяет применять его для производства изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

Недостатками процесса суспензионной полимеризации стирола являются его многостадийность, наличие значительного количества сточных вод, требующих очистки, а также трудоемкость его перевода на непрерывную технологическую схему.

В промышленности суспензионную полимеризацию стирола осуществляют только периодическим способом из-за низкой устойчивости суспензии, возможности налипания полимера на мешалку и стенки реактора.

Одной из важнейших задач интенсификации периодического процесса суспензионной полимеризации стирола является увеличение единичной мощности реакторов, что может быть достигнуто как интенсификацией самого процесса, так и увеличением емкости оборудования. Единичная мощность реактора для полимеризации стирола в суспензии в настоящее время составляет 15 000—18 000 т/год при объеме реактора 100 м³ и более. Применение аппаратов большой единичной мощности в периодическом процессе суспензионной полимеризации стирола делает его экономически конкурентоспособным с блочной полимеризацией.

Суспензионная полимеризация стирола проводится в водной среде в присутствии инициаторов полимеризации, которые не растворимы в воде, а растворимы в мономере. При перемешивании реакционной массы стирол диспергируется в воде, образуя дисперсию, в которую для придания устойчивости вводят стабилизаторы.

В качестве стабилизаторов обычно используют: 1) растворимые в воде полимеры — поливиниловый спирт (с содержанием 10—15% неомыленных ацетатных групп), сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата, желатин, карбоксиметилцеллюлозу и др. и 2) нерастворимые в воде неорганические соединения, образующие тонкодисперсные взвеси: гидроксиды металлов, каолин, бентонит, фосфаты, карбонаты и др.

Полимерные стабилизаторы, содержащие гидрофильные и гидрофобные группы, концентрируются на границе раздела фаз, образуя таким образом на поверхности диспергированных частиц защитный слой, препятствующий агрегации частиц в процессе полимеризации при перемешивании реакционной массы.

Из неорганических стабилизаторов лучшими защитными свойствами обладают те материалы, которые смачиваются и мономером, и водой. Часто в качестве стабилизатора суспензии используют гидроксид магния в виде тонкой дисперсии, которую получают одновременным введением в водную фазу эквивалентных количеств соли магния и едкого натра.

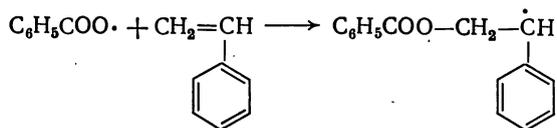
Соблюдение постоянного значения pH достигается при полимеризации введением буферных добавок: фосфатов, карбонатов.

Полимеризация стирола в суспензии протекает по радикальному механизму.

Из нерастворимых в воде инициаторов при суспензионной полимеризации стирола используют чаще всего органические пероксиды: пероксид бензоила, *трет*-бутилпербензоат, *трет*-бутилперфталат и др. Для этой цели может быть использован и динитрил азобисизомаэляной кислоты.

Часто в процессе суспензионной полимеризации стирола применяют два инициатора, которые различаются температурами разложения. В этом случае полимеризация может осуществляться в широком интервале температур. При более низких температурах распадается менее стойкий инициатор; при более высоких — полимеризацию инициируют радикалы более стойкого инициатора.

Иницирование процесса полимеризации пероксидом бензоила протекает по схеме:



Бензоатный радикал присоединяется к CH_2 -группе, так как при этом образуется более стабильный радикал, неспаренный электрон которого сопряжен с π -электронами бензольного ядра.

При суспензионной полимеризации для каждой системы существует оптимальный модуль ванны: соотношение объемов мономера и водной фазы. Содержание воды практически не влия-

ет на скорость полимеризации, однако значительное снижение количества водной фазы приводит к снижению устойчивости дисперсии. При увеличении содержания воды в реакционной смеси уменьшается производительность реактора.

По завершении полимеризации частицы суспензионного полистирола имеют размер 0,5—1,5 мм.

Полученный полистирол легко отделяется от водной фазы. После прекращения перемешивания он оседает на дне реактора и может быть отделен от воды центрифугированием или фильтрованием. Осаждение полистирола при суспензионной полимеризации происходит в отсутствие коагулянтов, что значительно облегчает выделение полимера.

Существующая в настоящее время технология производства суспензионного полистирола в аппаратах емкостью не более 20 м³ не может быть полностью реализована для реакторов емкостью 100 м³ и выше. Для разработки процессов полимеризации стирола в аппаратах большой единичной мощности необходимо применение метода математического моделирования.

На первом этапе моделирования составляется кинетическая модель суспензионной полимеризации стирола, т. е. уравнение скорости реакции можно записать в общем виде так

$$w = \frac{dx}{d\tau} = k_T [M] + k [M] [I]^{1/2}$$

где x — конверсия мономера в полимер; $[M]$ — концентрация мономера; $[I]$ — концентрация инициатора; k_T — константа скорости термической реакции; k — константа скорости иницированной реакции.

Первый член этого уравнения отражает термическую полимеризацию стирола в отсутствие инициатора, но, поскольку реакция полимеризации стирола в суспензии протекает в присутствии инициатора, второй член уравнения отражает скорость иницированной радикальной полимеризации.

При проведении суспензионной полимеризации стирола в присутствии двух инициаторов радикального типа (пероксид бензоила и *трет*-бутилпербензоата) кинетическая модель процесса имеет вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k_T (1 - x) + k (1 - x) [I_{01} k_{I_1} (1 - x_{I_1}) + I_{02} k_{I_2} (1 - x_{I_2})]^{1/2}$$

$$\frac{dx_{I_1}}{d\tau} = k_{I_1} (1 - x_{I_1})$$

$$\frac{dx_{I_2}}{d\tau} = k_{I_2} (1 - x_{I_2})$$

где I_{01} — начальная концентрация первого инициатора; I_{02} — начальная концентрация второго инициатора; $(1 - x_{I_1})$ — конечная концентрация первого инициатора; $(1 - x_{I_2})$ — конечная концентрация второго инициатора; k_{I_1} — константа скорости распада первого инициатора; k_{I_2} — константа скорости распада второго инициатора.

Константа скорости термической полимеризации стирола k_T в ч^{-1} равна

$$k_T = 8,15 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{19760}{RT}\right)$$

Константа скорости суспензионной полимеризации при постоянной температуре описывается следующей зависимостью

$$k = \begin{cases} 6,6(1-x)^{-1,66} & \text{при } x < 0,835 \\ 125 & \text{при } x \geq 0,835 \end{cases}$$

Второй этап моделирования включает разработку модели реактора объемом 100 м^3 с математическим описанием гидродинамики и теплообмена. Для гидродинамических и тепловых расчетов необходимы данные по вязкости обеих фаз (мономера и водной фазы) и их теплофизические характеристики. Получение полимера с заданным гранулометрическим составом зависит от свойств среды (вязкости, модуля ванны — соотношения обеих фаз), параметров процесса, типа перемешивающего устройства и частоты вращения мешалки.

Гранулометрический состав полистирола рассчитывается по уравнению

$$\frac{d_M}{d_K} = C \left(\frac{\rho_c n^2 d_M^3}{\sigma} \right)^{0,5} \left(\frac{d_M}{d_{\text{анп}}} \right)^{1,0} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^m$$

где d_M — диаметр мешалки, м; d_K — диаметр капли стирола, м; $d_{\text{анп}}$ — диаметр аппарата, м; C — коэффициент пропорциональности, равный 16,7; ρ_c — плотность стирола (сплошной фазы), $\text{кг}/\text{м}^3$; n — частота вращения мешалки, $\text{об}/\text{мин}$; σ — межфазное натяжение, $\text{Дж}/\text{м}^2$; μ_d — динамический коэффициент вязкости дисперсной фазы, $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$; μ_c — динамический коэффициент вязкости сплошной фазы, $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$; m — показатель степени, характеризующий влияние вязкости дисперсной фазы; для среднего диаметра капель $d_{\text{КСР}} = 1,35 \text{ мм}$ показатель $m = -0,177$, т. е. влияние вязкости исходной реакционной среды на дисперсный состав полимера незначительно.

Величины m и C рассчитаны на основании данных, полученных при проведении суспензионной полимеризации в аппарате емкостью 20 м^3 , который снабжен лопастной мешалкой в соотношением $d_M/d_{\text{анп}} = 0,93$.

Однако из опыта проведения суспензионной полимеризации в аппаратах большой емкости следует, что наиболее эффективны трехлопастные мешалки с изогнутыми лопастями с $d_M/d_{\text{анп}} = 0,5$. Тогда частота вращения такой мешалки равна $n_2 = 1,8 n_1$, где n_1 — число оборотов лопастной мешалки с $d_M/d_{\text{анп}} = 0,93$.

После определения типа мешалки рассчитывается ее необходимая мощность и выбирается привод.

Из уравнения теплового баланса полимеризации (см. с. 66)

$$Q_3 + Q_N - Q_{\text{вх}} - Q_x = 0$$

определяется возможность съема тепла реакции хладагентом через рубашку реактора (Q_x). При получении суспензионного полистирола условия такого теплосъема могут быть реализо-

ваны при модуле ванны 5 : 3 и частоте вращения мешалки $n = 30-60$ об/мин.

Особенность управления реактором для суспензионной полимеризации стирола заключается в том, что при конверсиях более 80—90% необходимо постепенное повышение температуры до 130 °С для обеспечения максимального превращения мономеров в полимер.

Управление суспензионной полимеризацией может быть эффективно осуществлено с использованием обычных средств автоматизации.

Производство суспензионного полистирола

Технологический процесс получения суспензионного полистирола периодическим способом состоит из стадий подготовки сырья (очистка стирола от гидрохинона, приготовление раствора стабилизатора в воде, приготовление раствора инициатора в стироле и др.), смешения компонентов, полимеризации, просева, промывки полистирола и отжима на центрифуге, сушки, гранулирования и упаковки готового полистирола.

Технологическая схема процесса получения суспензионного полистирола периодическим способом приведена на рис. III.3.

Растворы инициаторов из аппаратов 1 и стирол из емкости 2 подаются в реактор 3 на полимеризацию.

Полимеризация стирола проводится при непрерывном перемешивании в течение 12—15 ч при 85—130 °С. По завершении процесса реакционная смесь охлаждается до 45—50 °С. При использовании в качестве стабилизатора гидроксида магния реакционная масса нейтрализуется серной кислотой. Затем суспензия полимера в водной фазе перекачивается насосом через сито 5 в промежуточную емкость 4, в которой полистирол поддерживается мешалкой во взвешенном состоянии. Далее полимер поступает на центрифугу 6 для отделения от водной фазы и промывки. Центрифуга может работать как периодически, так и непрерывно.

Начиная со стадии центрифугирования, процесс можно проводить по непрерывной схеме. В этом случае процесс суспензионной полимеризации будет

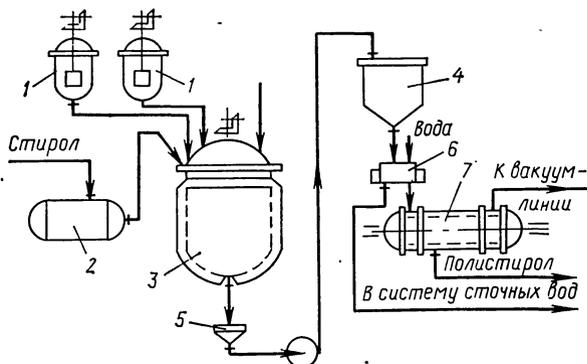


Рис. III.3. Схема процесса производства суспензионного полистирола:

1 — аппараты для приготовления растворов инициаторов; 2 — емкость для стирола; 3 — реактор-полимеризатор; 4 — промежуточная емкость; 5 — сито; 6 — центрифуга; 7 — сушилка.

комбинированным (периодическим до стадии центрифугирования, непрерывным — после центрифугирования).

Отжатый полистирол с содержанием влаги около 4% подается в сушилку 7. При периодическом способе используют сушилку барабанного типа, при непрерывном — сушилку в кипящем слое.

В случае необходимости полистирол смешивают с другими компонентами и гранулируют. Готовый продукт передают на упаковку.

Эмульсионный полистирол

При эмульсионной полимеризации стирола в качестве дисперсионной среды, как и при полимеризации большинства других мономеров, используют воду.

В качестве эмульгаторов применяются мыла (соли жирных кислот), соли сульфокислот парафинового и ароматического рядов (например, некаль).

Инициаторами эмульсионной полимеризации являются водорастворимые пероксиды: пероксид водорода, персульфат калия или аммония. Концентрация инициатора в реакционной массе составляет 0,25—0,5% от массы стирола. При использовании окислительно-восстановительных иницирующих систем можно повысить скорость полимеризации и понизить температуру процесса.

Коагуляцию латекса обычно осуществляют электролитами — кислотами или солями (сульфат алюминия, алюмокалиевые квасцы).

Стирол полимеризуется в эмульсии по радикальному механизму. Молекулярную массу полистирола можно регулировать введением в реакционную массу агентов передачи цепи (полисульфиды, меркаптаны, ксантогенаты и др.).

Для поддержания необходимого поверхностного натяжения на границе раздела фаз добавляют так называемые *регуляторы*, в качестве которых используют алифатические спирты, вводимые в полимеризующую систему в количестве 0,5% от массы мономера.

Скорость эмульсионной полимеризации стирола зависит от рН среды, поэтому для поддержания определенного значения рН в реакцию вводят буферные смеси (ацетаты, фосфаты и др.).

Эмульсионный полистирол имеет более высокую молекулярную массу, чем полимер, получаемый другими методами. Эмульсионный полистирол применяется главным образом для получения пенополистирола с кажущейся плотностью не менее 100 кг/м³.

Эмульсионная полимеризация применяется и для получения сополимеров стирола с другими виниловыми мономерами.

Производство эмульсионного полистирола

В промышленности эмульсионный полистирол получают в основном периодическим способом, хотя разработаны технологические схемы и непрерывной полимеризации стирола в эмуль-

сии. Перевод производства эмульсионного полистирола на непрерывную схему затруднен из-за большого количества сточных вод, загрязненных токсичными веществами, а также из-за значительных выделений пылевидного полистирола при его сушке. Стадия сушки эмульсионного полистирола весьма трудоемка, и проведение ее в сушильках непрерывного действия (в частности, в кипящем слое) практически невозможно вследствие больших потерь продукта; кроме того, получаемый полимер очень неоднороден по размеру частиц, что значительно ухудшает его свойства.

Технологический процесс производства эмульсионного полистирола периодическим способом состоит из стадий подготовки сырья (очистка мономера, растворение инициатора, эмульгатора и электролита для коагуляции полимера), полимеризации стирола, коагуляции (осаждения) полистирола, промывки и центрифугирования полимера, сушки полимера, просева и грануляции полистирола, расфасовки и упаковки готового продукта. Перед полимеризацией из мономера удаляют ингибитор (промывкой 5—10%-ным раствором щелочи с последующей отмывкой щелочи водой).

Для проведения полимеризации используют деминерализованную воду, поскольку присутствие солей в воде, во-первых, снижает устойчивость эмульсии, во-вторых, загрязняет полимер, ухудшая его диэлектрические свойства.

Для коагуляции полученного латекса в промышленности часто применяются алюмокалиевые квасцы.

Ниже приведена типичная рецептура эмульсионного полистирола (в масс. ч.):

Стирол	100	Едкий натр	0,2
Вода	200—300	Инициатор	0,25—0,5
Эмульгатор (олеат натрия)	1—3		

Технологическая схема процесса получения эмульсионного полистирола периодическим способом приведена на рис. III.4.

Стирол поступает в полимеризатор 3, снабженный рубашкой, мешалкой и обратным холодильником. Предварительно в полимеризатор подают деминерализованную воду, нагретую до 50 °С, и при перемешивании — эмульгатор и раствор едкого натра. После перемешивания реакционной смеси в полимеризатор вводят также раствор инициатора в воде. Смесь нагревают до 65—70 °С. Дальнейшее повышение температуры до 85—95 °С происходит за счет выделения теплоты экзотермической реакции. Общая продолжительность процесса 5—6 ч; содержание остаточного мономера — не более 0,5%.

Полученный продукт представляет собой тонкодисперсную устойчивую суспензию. Для выделения полистирола проводят коагуляцию суспензии раствором алюмокалиевых квасцов, доводя pH среды до 5,5—6,0. Для этого реакционную смесь медленной струей подают в осадитель 6, в котором находится раствор квасцов. Смесь продувают острым паром, нагревают ее до 75—85 °С, перемешивают в течение 1,5—2 ч, добавляя аммиачную воду, отделяют маточный раствор и полимер промывают горячей водой.

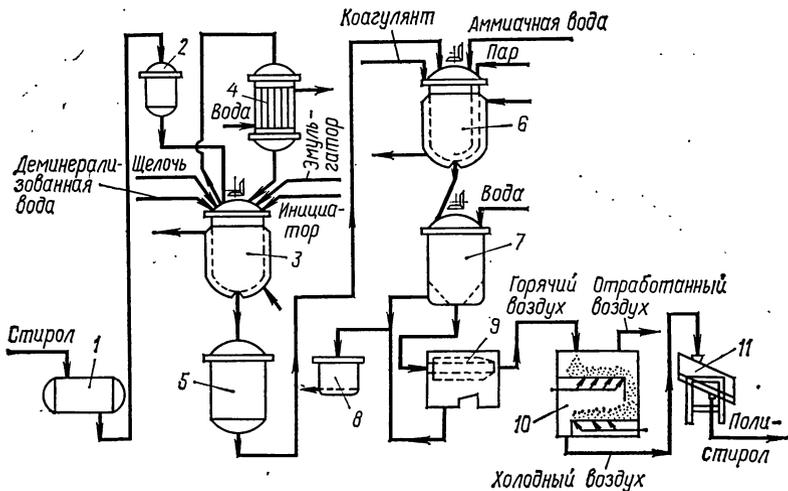


Рис. III.4. Схема процесса производства эмульсионного полистирола периодическим способом:

1 — хранилище стирола; 2 — мерник; 3 — полимеризатор; 4 — холодильник кожухотрубный; 5 — промежуточная емкость; 6 — осадитель; 7 — промыватель полистирола; 8 — ловушка; 9 — центрифуга НОГШ; 10 — сушилка с кипящим слоем; 11 — вибрационное сито.

После осаждения полимера маточный раствор спускают в систему очистки сточных вод. Промытый в аппарате 7 и отжатый от воды на центрифуге 9 полистирол передают в сушилку 10. Сушку осуществляют в сушилках с кипящим слоем, а также в пневмосушилках, представляющих собой трубу с винтовой насадкой. Остаточная влажность не должна превышать 0,5%. Высушенный полистирол просеивают на вибрационном сите 11 и передают на упаковку.

Если эмульсионный полимер предназначен для изготовления пенополистирола, то после просеивания он выпускается как товарный продукт в виде тонкодисперсного порошка. В остальных случаях после просева полистирол подвергается грануляции.

Целью грануляции помимо получения полуфабриката, пригодного к дальнейшей переработке, является снижение молекулярной массы за счет частичной деструкции для облегчения переработки литьем под давлением. Это вызвано тем, что эмульсионный полистирол имеет молекулярную массу около 1 000 000 и очень низкую текучесть при литье под давлением.

Эмульсионную полимеризацию непрерывным способом проводят на установках, представляющих собой систему аппаратов, в которых выполняется весь комплекс операций, связанных с полимеризацией, очисткой и сушкой полимера.

Процесс полимеризации протекает в каскаде аппаратов «идеального» смешения в присутствии окислительно-восстановительных систем — гидропероксида изопропилбензола (окислитель) и сульфита натрия (восстановитель). В качестве эмульгатора используют олеат натрия.

Эмульсию готовят в отдельном аппарате из нержавеющей стали, снабженном мешалкой, в который непрерывно дозировочными насосами подают деминерализованную воду, эмульгатор, инициатор и стирол. В приготовленную эмульсию вводят окислитель и восстановитель. Смесь нагревают до 50 °С в подогревателе и направляют в первый аппарат каскада полимеризаторов. Полимеризаторы представляют собой эмалированные аппараты, снабженные мешалками и рубашками, в которых циркулирует нагретая вода для поддержания необходимой температуры реакции.

Полимеризацию проводят с постепенным повышением температуры от первого аппарата к последнему, начиная от 50 и кончая 75 °С. При необходимости избыточная теплота реакции отводится латексом, для чего предусмотрена возможность циркуляции его через выносной теплообменник.

Контроль реакции в полимеризаторах проводят по содержанию свободного стирола. На выходе из последнего аппарата количество непрореагировавшего стирола в смеси не должно превышать 3%.

Латекс из последнего полимеризатора непрерывно поступает в аппарат для коагуляции, в который подается раствор алюмокалиевых квасцов и вода для разбавления смеси. Образовавшаяся водная суспензия далее направляется в аппарат, обогреваемый острым паром, в котором происходит укрупнение частиц и отгонка оставшегося свободного мономера.

После нейтрализации суспензии аммиачной водой и охлаждения ее до 45 °С полистирол отжимают на центрифуге непрерывного действия и многократно промывают его на той же центрифуге деминерализованной водой.

Промытый полистирол, содержащий около 60% влаги, поступает на сушку в непрерывнодействующие сушилки (например, в сушилки с кипящим слоем) и высушивается до остаточной влажности не более 0,5%.

Свойства и применение полистирола

Полистирол представляет собой твердый аморфный продукт плотностью 1050—1080 кг/м³. Молекулярная масса промышленных марок полистирола зависит от способа его получения и колеблется в пределах от 50 000 до 300 000. Исключение составляет эмульсионный полистирол, молекулярная масса которого может быть значительно выше.

Большое влияние на свойства полистирола оказывает его полидисперсность, которая у блочного полистирола довольно значительна.

Для промышленных марок полистирола молекулярно-массовое распределение, характеризующееся соотношением $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, соответствует 2—4 (в зависимости от условий получения). Присутствие низкомолекулярных фракций уменьшает разрушающее напряжение при растяжении, ударе, изгибе, а также снижает теплостойкость полистирола. В связи с этим усовершенствования технологического процесса получения блочного полистирола направлены на снижение его полидисперсности.

В технике применяют полистирол с показателем текучести расплава 2—30.

В присутствии катализаторов Циглера — Натта получается изотактический кристаллический полистирол, который отличается от аморфного повышенной температурой плавления (230—240 °С) и более высокими механическими показателями. Однако изотактический полистирол трудно перерабатывается в изделия, поэтому он не производится в промышленном масштабе.

Таблица III.1. Физико-механические свойства полистирола, полученного разными методами

Показатель	Полистирол		
	блочный	эмульсионный	суспензионный
Плотность, кг/м ³	1050—1060	1050—1070	1050—1060
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	39,2	39,2—44	41,1
Ударная вязкость, кДж/м ²	19,6—21,6	21,6	19,6—27,4
Относительное удлинение при разрыве, %	2,0	2,0	2,0
Твердость по Бринеллю, МПа	137—157	137—196	137—157
Теплостойкость по Вика, °С	95—100	100—105	105
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴ —3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,4—2,7	2,6	2,5—2,6
Содержание остаточного мономера, %	0,5—0,8*	0,15—0,2	0,1—0,5
Водопоглощение за 24 ч, %	0	0,07	0,01—0,02

* При применении вакуум-камеры или экструдеров с вакуум-отсосом содержание стирила в полистироле снижается до 0,2%.

Для повышения прочности при производстве полистирольных пленок и нитей полимер подвергают ориентации.

Показатели основных свойств полистирола общего назначения, полученного различными способами, приведены в табл. III.1.

Полистирол характеризуется высокими диэлектрическими показателями, химической стойкостью, водостойкостью и хорошими оптическими свойствами.

Он является очень хорошим диэлектриком. Его диэлектрические свойства не зависят от влажности окружающей среды и практически не изменяются при температурах от —80 до 90 °С и при изменении частоты от 1·10² до 1·10⁹ Гц. Диэлектрические показатели эмульсионного полистирола ниже, чем блочного и суспензионного.

Полистирол обладает высокой кислото- и щелочестойкостью, он стоек к неорганическим неокисляющим кислотам (соляной, серной, плавиковой), а также к спиртам и солям. Однако полистирол растворяется в тетрахлориде углерода, бензоле, нестойк к действию простых и сложных эфиров, ароматических, алифатических и хлорированных углеводородов. Он довольно легко окисляется, сульфuriруется, галогенируется, нитруется.

Блочный полистирол прозрачен, бесцветен, он пропускает 90% видимой части света. В ультрафиолетовой и инфракрасной областях прозрачность полистирола ниже. Высокий показатель преломления $n_D^{25} = 1,5—1,6$ обуславливает применение блочного полистирола для изготовления оптических стекол.

Недостатками полистирола являются низкие теплостойкость и ударная прочность, склонность к старению.

Теплостойкость полистирола по Мартенсу не превышает 70—75 °С. Эмульсионный полистирол более теплостоек (на 5—10 °С), чем блочный, вследствие его большей молекулярной массы и меньшей полидисперсности. Однако этого слишком мало, чтобы обеспечить его более широкое применение. Температура стеклования полистирола 80—82 °С; температура эксплуатации изделий из полистирола не должна превышать 60 °С (на 10—15 °С ниже теплостойкости по Мартенсу).

Ударная вязкость полистирола составляет всего 19,6—27,4 кДж/м². В процессе эксплуатации его хрупкость увеличивается из-за старения полимера. В связи с этим применение полистирола общего назначения в качестве конструкционного материала ограничено.

По сравнению с другими термопластами полистирол обладает высокой поверхностной твердостью. Его модуль упругости при растяжении довольно высок ($12,9 \cdot 10^3$ МПа), а относительное удлинение при разрыве мало (1,5%); разрушающее напряжение при растяжении с повышением температуры уменьшается.

При нагревании до 300—400 °С полистирол деполимеризуется с образованием мономера.

Полистирол легко перерабатывается в изделия всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. Основным методом его переработки в изделия является литье под давлением.

Экструзией полистирола через кольцевую или плоскую шелевую головку (или решетку) получают пленку (или нити). На выходе из экструдера полистирольные пленки и нити подвергаются растяжению, при котором происходит ориентация макромолекул. Это приводит к значительному упрочнению пленок и нитей в направлении растяжения и увеличению их гибкости.

Полистирольные пленки толщиной 10—100 мкм, получаемые ориентацией в двух перпендикулярных направлениях, называются *стирофлексом*. Они отличаются большой прочностью и высокими диэлектрическими показателями.

Для окрашивания полистирола применяют красители: красный С, тиюиндиго, жировой желтый Ж и др. При синтезе полистирола блочным способом его окрашивание проводят в экструдере путем подачи с помощью шнека расплава, представляющего собой концентрированную смесь полистирола, красителя и стабилизатора.

Окрашивание суспензионного полистирола осуществляют его предварительным смешением с красителем (опудривание) с последующим гранулированием в экструдере.

Полистирол широко используется в качестве электроизоляционного материала для высокочастотной техники. Основными потребителями полистирола как диэлектрика являются прибо-

ростроительная промышленность (детали электро- и радио-электронных приборов, пленка для изготовления конденсаторов) и кабельная промышленность (изоляция кабелей стирофлексом и нитями).

Полистирол используется как конструкционный материал в промышленности строительных материалов для изготовления деталей, не работающих под большими механическими нагрузками (панели, облицовочные плитки, дверные ручки и др.).

Высокий показатель преломления блочного полистирола позволяет использовать его для изготовления оптических стекол.

Полистирол широко применяется для производства изделий бытового назначения: посуды, галантереи, игрушек, тары и т. п.

Для электроизоляционных и антикоррозионных целей используются полистирольные лаки.

Эмульсионный полистирол широко применяется в производстве некоторых марок пенополистирола прессовым методом. Пенополистирол используется в качестве теплоизоляционного материала в строительной технике, железнодорожных вагонах и холодильниках.

Блочный полистирол имеет самое высокое содержание остаточного мономера, поэтому применение его в пищевой промышленности ограничено. Для производства изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, используется главным образом суспензионный полистирол.

Для изготовления технических деталей и множества изделий бытового назначения используется блочный полистирол.

Для улучшения свойств полистирола, например повышения теплостойкости, в него вводят минеральные наполнители: мраморную пыль, слюдяную и кварцевую муку, тальк и др., однако при этом снижаются диэлектрические показатели. Введение в полистирол пластификаторов (трифенилфосфата, трикрезилфосфата и др.) предотвращает растрескивание, однако при содержании пластификатора более 2% заметно снижаются теплостойкость полистирола и разрушающее напряжение при растяжении.

Теплостойкость и механическую прочность полистирола можно повысить путем армирования его стеклянным волокном (стеклянное волокно пропитывают водной дисперсией полистирола, затем высушивают и прессуют). Армированный полистирол характеризуется повышенным разрушающим напряжением при растяжении и изгибе, высокой ударной вязкостью, повышенной теплостойкостью.

Более высокую теплостойкость имеют полимеры замещенных стиролов.

Для улучшения свойств полистирола его сополимеризуют с другими мономерами.

В последние годы значительно увеличился объем производства ударопрочного полистирола марки УПС (привитой сополи-

мер стирола к каучуку), имеющего высокую ударную вязкость и другие улучшенные показатели механических свойств.

Все большее развитие получает производство АБС-пластиков, представляющих собой сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена.

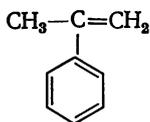
Прямой сополимеризацией этих трех мономеров не удается получить продукт с заданными свойствами, поэтому, как и при получении ударопрочного полистирола марки УПС, проводят привитую сополимеризацию стирола на полибутадиене и бутадиен-стирольном каучуке.

Доля гомополимера стирола в общем выпуске полистирольных пластмасс непрерывно уменьшается.

ПОЛИМЕРЫ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА

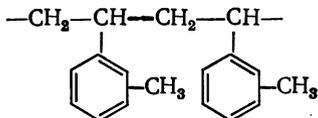
Для синтеза полимеров и сополимеров могут быть использованы производные стирола, содержащие заместители у атомов углерода в винильной группе или ядре. Наибольшее практическое применение нашли мономеры, содержащие метильную группу или атом галогена.

При радикальной гомополимеризации α -метилстирола (изопропенилбензола)



образуются димеры или низкомолекулярные олигомеры, в то время как α -метилстирол хорошо сополимеризуется со стиролом (см. ниже) и другими мономерами.

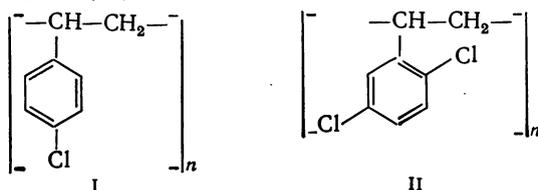
Поливинилтолуолы получают в промышленности



радикальной полимеризацией технической смеси винилтолуолов. Они представляют собой аморфные полимеры, отличающиеся от полистирола более высокой теплостойкостью (по Мартенсу до 120 °С), большей стойкостью к действию растворителей.

Поливинилтолуолы перерабатывают литьем под давлением и экструзией при несколько более высоких температурах, чем полистирол. Применяют их в радио- и электротехнике в качестве теплостойкого диэлектрика.

Из полигалогенстиролов наибольшее практическое применение находят полихлорстиролы — поли-*n*-хлорстирол (I) и поли-2,5-дихлорстирол (II)



Они имеют те же высокие диэлектрические характеристики, но по сравнению с полистиролом II более теплостойки (до 115—117 °С). Наличие атома хлора придает им способность к самозатуханию.

Повышенными химической стойкостью, теплостойкостью и высокими диэлектрическими показателями обладают полифторстиролы, однако их широкое применение ограничено сложностью получения.

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

Стирол легко сополимеризуется со многими мономерами. Сополимеризация позволяет получать материалы с ценными техническими свойствами, отличными от свойств гомополимеров. При сополимеризации можно улучшить растворимость полимера, его эластичность, адгезионные свойства, теплостойкость, механическую прочность и другие показатели. При сополимеризации с мономерами, которые имеют две и более двойных связи, можно получать жесткие прочные неплавкие и нерастворимые полимеры пространственного строения.

Практическое применение нашли сополимеры стирола с метилметакрилатом, акрилонитрилом, α -метилстиролом, винилкарбазолом, винилтолуолом, бутадиеном, дивинилбензолом. Со всеми этими мономерами, кроме дивинилбензола, получаются сополимеры линейного строения, с дивинилбензолом — сополимеры пространственного строения. Сополимер стирола с дивинилбензолом широко используется для получения ионообменных материалов.

Сополимеры стирола с бутадиеном (10—50% стирола) применяются для изготовления высококачественных синтетических каучуков. Наибольшее распространение получил бутадиен-стирольный каучук марки СКС-30 (цифра указывает на процентное содержание стирола в исходной смеси мономеров).

Сополимеры стирола с метилметакрилатом (МС) получают сополимеризацией в суспензии. Соотношение мономеров стирола и метилметакрилата в исходной смеси составляет 40 : 60. Они применяются для изготовления различных изделий методом

литься под давлением. Изделия из сополимера МС можно эксплуатировать более продолжительное время, чем полистирол. Они обладают более высокой бензиностойкостью и используются для изготовления различных деталей в автомобилестроении.

Большое техническое применение нашли сополимеры стирола с акрилонитрилом, выпускаемые в промышленности под маркой СН. Сополимер СН-20 (бисерный) представляет собой продукт суспензионной полимеризации смеси мономеров, состоящей из 20% акрилонитрила и 80% стирола. Он выпускается как пластифицированным, так и непластифицированным. Сополимер отличается от гомополимера повышенной теплостойкостью и более высокими механическими показателями. Он хорошо перерабатывается в изделия литьем под давлением. Сополимер СН-20 применяется для изготовления различных изделий технического и бытового назначения (корпусов приборов, авторучек, хирургических инструментов и др.). При его совмещении с бутадиен-нитрильным каучуком получается высокопрочный материал — ударопрочный полистирол.

Трехкомпонентные сополимеры стирола, акрилонитрила и метилметакрилата выпускаются в промышленности под маркой МСН. Каждый из компонентов в этих сополимерах придает продукту определенные свойства. Сополимер МСН применяется для изготовления различных деталей в автомобильной и радиотехнической промышленности, в производстве конденсаторов, бытовых изделий и др. Он обладает повышенными разрушающим напряжением при изгибе, водостойкостью, бензостойкостью; способен окрашиваться в различные цвета.

Сополимер получают суспензионной полимеризацией в присутствии инициатора — пероксида бензоила. Исходная смесь состоит из 52,5% метилметакрилата, 40% стирола и 7,5% акрилонитрила. Получаемый сополимер хорошо перерабатывается в изделия литьем под давлением.

В СССР разработана технология получения эмульсионного сополимера стирола с α -метилстиролом. Полимеризация проводится непрерывным способом в каскаде реакторов с мешалками с постепенным повышением температуры реакции от 50 до 85 °С. В последнем реакторе от латекса отгоняется непрореагировавший стирол, α -метилстирол и примесь этилбензола. Остальные стадии процесса также осуществляются непрерывно.

Сополимер стирола с α -метилстиролом обладает повышенной теплостойкостью по сравнению с блочным и эмульсионным полистиролом, хорошими диэлектрическими свойствами.

Сополимер выпускается в промышленности под марками САМ и САМП.

Он перерабатывается литьем под давлением, экструзией, пресс-литьем и прессованием. Применяется для изготовления технических изделий с повышенной теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами.

В настоящее время более 50% всего объема производства полистирола приходится на долю его сополимеров. В ближайшее время это соотношение увеличится в сторону повышения доли сополимеров. Можно предположить, что гомополимер сохранит свои позиции лишь в производстве электроизоляционной пленки, прозрачных колпаков и крышек, пенопласта и некоторых изделий специального назначения.

Наибольшее распространение получили ударопрочные полистиролы.

Существует несколько способов получения ударопрочных полистиролов, из которых особенно перспективны прививка стирола на полибутадиен и бутадиен-стирольный каучук с получением ударопрочного полистирола марки УПС и АБС-пластика. Производство этих сополимеров описано в гл. XXII.

ПЕНОПОЛИСТИРОЛ

Пенополистирол получают в технике двумя методами: прессовым и беспрессовым.

Прессовый метод (пенополистирол марок ПС-1 и ПС-4) заключается в том, что эмульсионный тонкодисперсный полистирол смешивается с твердым порообразующим компонентом, прессуется, после чего отпрессованные изделия вспениваются.

При беспрессовом методе (пенополистирол марок ПСВ и ПСВ-С) в суспензионный полистирол вводят вспенивающий агент. Эта операция производится либо на стадии окончательной полимеризации стирола, либо после окончания полимеризации.

Наибольшее распространение в технике получил беспрессовый метод производства пенополистирола.

Получение пенополистирола прессовым методом

Технологический процесс получения пенополистирола прессовым методом состоит из трех основных стадий: смешения полистирола с газообразователем (порофором), прессования композиции и вспенивания отпрессованной заготовки.

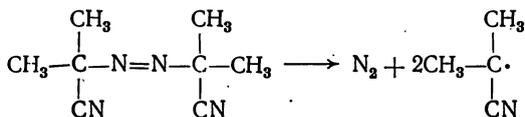
Ниже приведены типичные рецептуры пенополистирольных композиций (в масс. ч.):

	ПС-1	ПС-4
Полистирол эмульсионный	100	100
Динитрил азобисизомаасляной кислоты	2—5	0,75—1,0
Карбонат аммония	—	3—4
Этанол	—	2—3

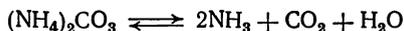
Компоненты перемешивают в шаровой мельнице в течение 12—24 ч до получения однородной массы. Далее композицию прессуют при 120—145°C и давлении 7,8—11,8 МН/м² в течение 1,5—2 мин (на 1 мм толщины заготовки). При этом поро-

фор разлагается, и газ равномерно распределяется по всей заготовке.

Динитрил азобисизомаасляной кислоты разлагается при 80—100 °С с выделением газообразного азота



Карбонат аммония разлагается при 50—60 °С с выделением диоксида углерода и аммиака



Давление при прессовании должно быть на 10—15% больше противодействия газов прессуемой заготовки. Отпрессованную заготовку охлаждают в течение 25—30 мин до 25—35 °С и подвергают вспениванию в обогреваемых камерах при 95—100 °С.

Из-за неоднородности структуры заготовки могут коробиться, поэтому листы пенопласта обычно выпрямляют.

Режим вспенивания для заготовок толщиной 20—25 мм приведен ниже:

Температура камеры, °С	96—99
Давление при прямлении плит, кПа	29—98
Продолжительность вспенивания, мин	90—120
Продолжительность охлаждения камеры водой, мин	15—20

Вспенивание небольших заготовок часто проводят в металлических дырчатых кассетах, объем которых занимает заготовка к концу вспенивания. Камеры вспенивания обогревают насыщенным водяным паром или горячей водой.

Получение пенополистирола беспрессовым методом

Пенополистирол, получаемый беспрессовым методом, — *стиропор* — является продуктом блочно-суспензионной полимеризации стирола, протекающей в две стадии. На первой стадии проводится форполимеризация стирола блочным способом в аппаратах с перемешиванием до конверсии 25—40%. На второй стадии происходит окончательная полимеризация форполимера суспензионным способом; на этой стадии в полимер вводят 3—6% легколетучего жидкого углеводорода (изопентана или изопентановой фракции) от массы стирола.

Наиболее целесообразным является блочно-суспензионный способ получения пенополистирола по моноаппаратной схеме, т. е. проведение форполимеризации и окончательной полимеризации

зации в одном аппарате большой единичной мощности (объем 100 м³ и более). В этом случае технологическая схема получения пенополистирола аналогична технологической схеме получения суспензионного полистирола (см. рис. III.3).

Суспензионная полимеризация осуществляется в водной среде (модуль ванны 1 : 1) в присутствии инициаторов радикального типа (пероксида бензоила или динитрила азобисизомаэляной кислоты).

Увеличение модуля ванны до 5 : 3 (как в производстве суспензионного полистирола) недопустимо из-за значительного налипания продукта на стенки реактора и мешалку, что приводит к получению нестандартного по гранулометрическому составу продукта и значительному ухудшению теплообмена в реакторе.

Для получения пенополистирола в реакторах объемом до 20 м³ рекомендуются шестилопастные, листовые и турбинные мешалки. Для реактора объемом 100 м³ используется трехлопастная мешалка специальной конструкции с регулируемой частотой вращения от 10 до 60 об/мин и мощностью 100—150 кВт.

Применение математического моделирования при расчете гидродинамики и теплообмена блочно-суспензионной полимеризации описано в гл. X при рассмотрении процесса производства ударопрочного полистирола. Отвод тепла на стадии блочной форполимеризации в реакторе объемом 100 м³ осуществляется за счет испарения паров стирола либо паров воды, добавляемой к реакционной массе в количестве 2%. Отвод тепла на стадии суспензионной полимеризации осуществляется через стенку рубашки полимеризатора при модуле ванны 1 : 1. Управление работой реактора на стадии форполимеризации при теплосъеме через рубашку неэффективно; на стадии суспензионной полимеризации управление может проводиться, как и в случае суспензионной полимеризации стирола общего назначения, с использованием обычных средств автоматизации.

Технологический процесс периодического производства полистирола для вспенивания блочно-суспензионным способом состоит из стадий подготовки сырья (приготовление водного раствора поливинилового спирта, растворение инициатора в стироле), форполимеризации стирола в массе, суспендирования форполимера в водном растворе стабилизатора, окончательной полимеризации, центрифугирования, сушки гранул, рассева и и упаковки готового продукта.

Окончательная суспензионная полимеризация стирола проводится в автоклаве с непрерывным перемешиванием при 70 °С и давлении 290—580 кН/м² в течение 16—20 ч. Изопентан или изопентановая фракция загружаются в автоклав перед началом окончательной полимеризации. В качестве стабилизатора суспензии применяется 1%-ный водный раствор поливинилового спирта.

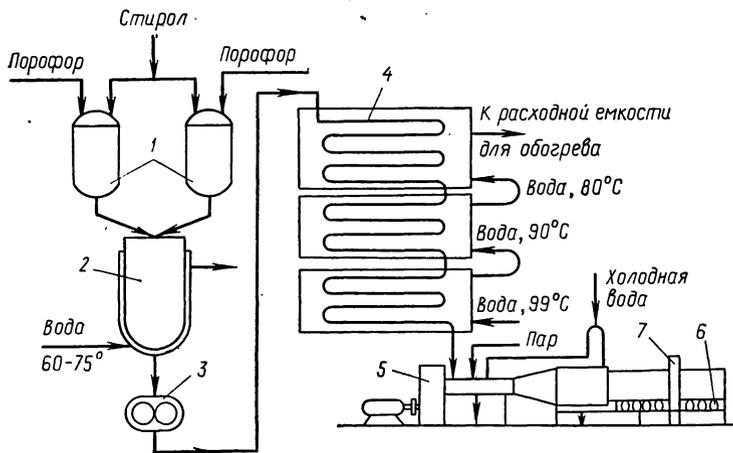


Рис. III.5. Схема процесса производства пенополистирола непрерывным способом:

1 — смесители; 2 — расходная емкость; 3 — насос; 4 — полимеризатор; 5 — червячный пресс с расширяющимся мундштуком; 6 — транспортер; 7 — нож для резки изделий.

Трудности проведения непрерывного процесса связаны с недостаточной устойчивостью суспензии.

Полистирол для вспенивания можно получать также суспензионной полимеризацией стирола в водной среде при введении в конце процесса (по достижении 70—75%-ной концентрации) вспенивающего агента — гексана, пентана.

Технологический процесс изготовления изделий из пенополистирола беспрессовым методом состоит из стадий предварительного вспенивания гранул, сушки и выдержки на воздухе предварительно вспененных гранул, окончательного вспенивания гранул.

Пенополистирол получается непрерывным способом непосредственно из мономера, при этом процессы полимеризации стирола и вспенивания совмещаются. Использующийся в процессе динитрил азобисизомаасляной кислоты (порофор) является одновременно инициатором полимеризации стирола и вспенивающим агентом.

Технологическая схема процесса получения пенополистирола непрерывным способом приведена на рис. III.5.

Из смесителей 1 раствор порофора в стироле подается в расходную емкость 2, в которой подогревается до 60—75°C, а затем под давлением 980 кПа нагнетается насосом 3 в полимеризатор 4. Полимеризатор представляет собой аппарат трубчатого типа, разделенный на секции. Температура по секциям повышается от 80 до 100°C. В данном случае может быть использована и полимеризационная колонна. Далее реакционная смесь поступает в червячный пресс 5, в котором нагревается до 120—140°C. В червячном прессе происходит полное разложение порофора и равномерное распределение его

в материале. Кроме того, червячный пресс регулирует подачу материала в постепенно расширяющийся мундштук, в котором происходит вспенивание. Мундштуки различной формы дают возможность получать сплошные или полые изделия.

Таким путем получен пенополистирол марки ПС-А мелкопористой замкнуто-ячеистой структуры. При добавлении антипиренов можно получить негорючий пенополистирол ПС-А.

Производство крупногабаритных изделий этим способом затруднено из-за ограниченных размеров червячного пресса.

По этой схеме можно получить и пенополистирол ПСВ (беспрессовый). Для этого на червячный пресс устанавливают головку с отверстиями, оформляющую тонкие нити полистирола, которые охлаждаются и дробятся на гранулы.

Свойства и применение пенополистирола

Пенополистирол имеет структуру застывшей пены. Основным показателем оценки этой структуры является кажущаяся плотность, которая выражает соотношение твердой и газообразной фаз.

Ценным свойством пенополистирола является его стойкость к действию влаги.

Пенополистирол, как и полистирол, характеризуется высокой стойкостью к действию агрессивных минеральных сред (кроме концентрированной азотной кислоты). Наиболее высокую химическую стойкость имеет пенополистирол, полученный беспрессовым методом.

Пенополистирол отличается высокой биологической стойкостью: не гниет, не поражается грызунами, стоек к действию грибков и бактерий.

Прочностные свойства пенополистирола зависят от характера пористой структуры: размеров и формы ячеек, прочности стенок ячеек и т. д. Сравнительную оценку механических свойств пенополистирола обычно проводят по разрушающему напряжению при растяжении и сжатии. По механическим свойствам беспрессовый полистирол уступает прессовому, так как беспрессовый полистирол получают из суспензионного полистирола, который имеет значительно меньшую молекулярную массу, чем эмульсионный полистирол, из которого изготавливают прессовый пенополистирол. Разрушающее напряжение при растяжении пенополистирола марки ПСВ (беспрессовый) составляет 50—60% разрушающего напряжения для прессового пенополистирола марки ПС-4.

Пенопласт ПС-4 имеет более низкие диэлектрические показатели, чем пенопласт ПС-1.

Как конструкционный материал пенополистирол может эксплуатироваться до 60—75 °С.

Ниже приведены механические характеристики пенополистирола различных марок:

ПС-1	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа не менее	0,29—4,9*
	Усадка линейная при 60 °С за 24 ч, %, не более	0,4
	Водопоглощение за 24 ч, кг/м ² , не более	0,3
ПС-4	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа, не менее	0,16—0,39
	Усадка линейная при 60 °С за 24 ч, %, не более	0,8—1,0
	Водопоглощение за 24 ч, кг/м ² , не более	0,3
	Кажущаяся плотность, кг/м ³ , не более	25
ПСВ	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа не менее	0,1
	Содержание, %	
	остаточного мономера, не более	0,25
	порообразователя, не менее	5
	влаги, не более	1

* В зависимости от номинальной кажущейся плотности.

Готовый продукт хранят в герметически закрытой таре, так как при хранении в открытом виде, особенно в отапливаемых помещениях или в летнее время, происходит быстрое улетучивание из полимера вспенивающего агента, вследствие чего снижается эффект вспенивания. Срок хранения стиропора даже в условиях хорошей герметизации тары ограничен сравнительно небольшим периодом времени.

Недостатком продукта является его сильная горючесть вследствие содержания в нем горючего порообразователя (изопентана). Применением для полимеризации хлорпроизводных стирола (моно- и дихлорстирола и др.) или введением антипиренов, например оксида сурьмы, можно уменьшить или совсем устранить горючесть пенополистирола.

При введении в композиции фосфорорганических соединений, дибромэтилбензола, тетрабром-*n*-ксилола удается получить самозатухающий полистирол для вспенивания.

Пенополистирол широко применяется в строительстве, холодильной технике, на транспорте, в мебельной промышленности и других областях в качестве термо- и звукоизоляционного материала. Из пенополистирола изготавливают плиты для теплоизоляции строительных конструкций. Коэффициент теплопроводности пенополистирола в сухом состоянии составляет 0,0326 Вт/(м·К).

Пенополистирол используется при литье до газифицируемым моделям. Модель из пенополистирола при заливке формы металлом газифицируется, при этом полость формы освобождается полностью для расплавленного металла.

Низкая теплопроводность, хорошие амортизационные свойства, легкость пенополистирола делают его пригодным для использования в качестве упаковочного материала.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИСТИРОЛА И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Применяемый в производстве полистирола мономерный стирол является легковоспламеняющейся жидкостью (температура вспышки 30 °С), поэтому при хранении и работе с ним должны соблюдаться правила противопожарной безопасности. Стирол образует с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения 1,1—5,2% (об.).

В рабочих помещениях нельзя пользоваться открытым огнем; при работе должны быть созданы условия, исключающие возможность образования искр и статического электричества.

Предельно допустимая концентрация паров стирола в воздухе рабочих помещений составляет $5 \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Стирол токсичен, он действует на нервную систему и кроветворные органы. При длительном соприкосновении с кожей вызывает ее раздражение с образованием волдырей и опухолей. При содержании стирола в воздухе около $1 \cdot 10^{-4}$ кг/м³ возникают раздражение слизистых оболочек глаз, носа, глотки, желудочно-кишечные расстройства, боли в подложечной области. Следует избегать попадания жидкого стирола на кожу рук и лица, так как длительное или повторное действие его вызывает раздражение, сухость кожи, трещины, дерматиты. Опасно также попадание стирола внутрь организма. Если он случайно попал через рот, то необходимо немедленно принять рвотное средство и вызвать врача.

Стирол следует хранить в условиях, предотвращающих его окисление и самопроизвольную полимеризацию. Поэтому его хранят при низкой температуре в присутствии ингибитора в условиях, исключающих действие на мономер кислорода воздуха.

Образование полимера во время хранения нежелательно не только потому, что это может отрицательно сказаться на последующей работе, но и вследствие выделения тепла, особенно в закрытом резервуаре, где повышение давления паров мономера может создать опасность взрыва.

Полистирол физиологически безвреден. Однако следует иметь в виду, что пыль полистирола с воздухом образует взрывоопасные смеси, нижний предел воспламенения которых составляет около $25 \cdot 10^3$ — $27,5 \cdot 10^3$ кг/м³. Полистирол легко загорается, интенсивно горит с выделением большого количества дыма.

ЛИТЕРАТУРА

- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 367 с.
Енальев В. Д., Задонцев Б. Г. Полистирольные пластики. Киев, Техника, 1966. 168 с.
Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзуллина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1976. 108 с.

Полистирол. М., Химия, 1975. 288 с.

Миндлин С. С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. М.—Л., Химия, 1973. 350 с.

Павлов В. А. Пенополистирол. М., Химия, 1973. 239 с.

Полимеризационные процессы. Сб: Аппаратурно-технологическое оформление и математическое моделирование. Л., ОНПО «Пластполимер», 1974. 257 с.

Бакнелл К. Ударопрочные пластики. Пер. с англ./Под ред. И. С. Лишанского. Л., Химия, 1981. 236 с.

Глава IV.

ПОЛИМЕРЫ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Из высокомолекулярных галогенпроизводных углеводов наибольшее значение имеют поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полиперфторпропилен и их сополимеры. Наиболее важным в техническом отношении является поливинилхлорид, который по объему производства занимает второе место после полиолефинов.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Поливинилхлорид (ПВХ)



представляет собой высокомолекулярный хлорсодержащий полимер, элементарные звенья в макромолекуле которого в основном соединены по типу «голова к хвосту».

Поливинилхлорид является термопластичным полимером с температурой стеклования 70—80 °С и температурой вязкого течения 150—200 °С в зависимости от молекулярной массы. Степень полимеризации ПВХ промышленных марок колеблется от 400 до 1500.

Свойства и назначение поливинилхлорида в значительной мере определяются способом его получения. Свойства ПВХ также можно изменять путем химической модификации. Доступность исходного сырья, относительно несложные методы получения, ценные технические свойства обусловили быстрый рост и большие масштабы его производства.

Пластические массы на основе поливинилхлорида нашли широкое применение в электротехнической и химической промышленности, в строительстве, а также в других областях техники и в быту.

Краткий исторический очерк

В 1835 г. Реньо обнаружил способность газообразного винилхлорида под действием света превращаться в порошок. В 1872 г. полимеризация винилхлорида была исследована Бауманом. А через 40 лет Остромысленский и Клатте предложили использовать фотополимеризацию как промышленный метод получения поливинилхлорида. Позднее были разработаны способы полимеризации винилхлорида под влиянием инициаторов, распадающихся при нагревании на свободные радикалы. Промышленный синтез поливинилхлорида в водной эмульсии был впервые осуществлен в 1930 г. Следующим важным шагом явилась разработка и осуществление в промышленности суспензионной полимеризации винилхлорида. Сравнительно недавно был освоен промышленный метод полимеризации винилхлорида в массе.

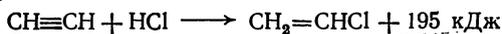
Сырье для получения поливинилхлорида

Исходным сырьем для производства поливинилхлорида является винилхлорид.

Винилхлорид (хлористый винил) ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) представляет собой при нормальных условиях бесцветный газ с темп. кип. $-13,9^\circ\text{C}$. Он хорошо растворяется в хлороформе, дихлорэтаноле, этаноле, эфире, ацетоне, углеводородах нефти и очень мало в воде. Наличие двойной связи обуславливает его способность к реакциям полимеризации.

Винилхлорид может быть получен различными методами.

Гидрохлорирование ацетилена:



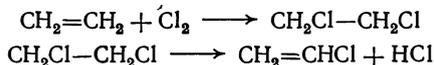
Процесс можно проводить в газовой и жидкой фазах в контактном аппарате трубчатого типа. Газофазный способ является наиболее распространенным. Процесс проводят в контактном аппарате трубчатого типа при $120-220^\circ\text{C}$ под избыточным давлением 49 кПа над активированным углем, пропитанным хлоридом ртути в количестве 10% от массы угля.

Для газофазного гидрохлорирования применяется сухой 97—99%-ный ацетилен и высококонцентрированный хлористый водород в мольном соотношении 1:1,1. Хлористый водород не должен содержать свободного хлора, который с ацетиленом реагирует со взрывом.

Продукты реакции представляют собой газообразную смесь, которая содержит 93% винилхлорида и другие примеси. Эта смесь подвергается разделению и очистке.

Большое значение приобретают способы синтеза винилхлорида из этилена и хлора, так как этилен, получаемый из углеводородов нефти, является более дешевым, чем ацетилен, получаемый из карбида кальция или из природного метана и других углеводородов термоокислительным пиролизом или электрокрекингом.

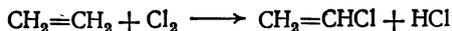
Получение винилхлорида из этилена и хлора через дихлорэтан проводят в две стадии: жидкофазным хлорированием этилена в присутствии хлоридов меди, железа или сурьмы и пиролизом образовавшегося на первой стадии дихлорэтана:



Жидкофазное хлорирование этилена осуществляется в реакторе обычного типа при $45-60^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора — хлорида железа в среде дихлорэтана. Полученный дихлорэтан подвергают пиролизу при $480-500^\circ\text{C}$ и давлении 0,15—0,20 МПа. В качестве катализатора применяется гранулированный активированный уголь или оксид алюминия, силикагель и железо. Степень превращения достигает 70% за цикл. Дихлорэтан после его отделения направляется обратно в процесс.

Дегидрохлорирование дихлорэтана можно проводить над катализаторами, применяемыми при пиролизе дихлорэтана при 480—490 °С, под давлением 24 МПа в трубчатом реакторе из нержавеющей стали.

Разработан одностадийный способ получения винилхлорида высокотемпературным хлорированием этилена:

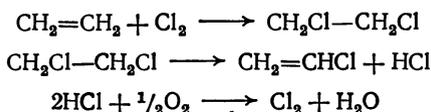


Степень превращения этилена в винилхлорид возрастает с повышением температуры реакции хлорирования от 350 до 600 °С. При низких температурах наряду с замещением протекает реакция присоединения.

Высокотемпературное хлорирование этилена также можно проводить в присутствии винилхлорида в качестве разбавителя. Это позволяет увеличить концентрацию мономера в продуктах реакции [до 55% (об.)], при этом затраты на выделение винилхлорида заметно снижаются.

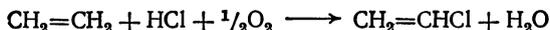
Основным недостатком методов получения винилхлорида из этилена и хлора является выделение хлористого водорода в качестве побочного продукта (550—650 кг на 1000 кг винилхлорида). Поэтому в настоящее время винилхлорид часто получают комбинированным методом (установки дегидрохлорирования дихлорэтана или установки хлорирования этилена комбинируют с установками гидрохлорирования ацетилен).

Проблема использования хлористого водорода, выделяющегося при дегидрохлорировании дихлорэтана, решается также совмещением установок получения и пиролиза дихлорэтана с установками окисления хлористого водорода, образующегося при пиролизе дихлорэтана. Процесс описывается уравнениями



Образовавшийся хлор используется для хлорирования этилена.

Вместо раздельного окисления хлористого водорода и хлорированного этилена до дихлорэтана можно применять одностадийный процесс окислительного хлорирования этилена:



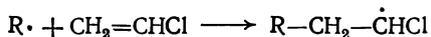
Реакция протекает над катализатором при 470—500 °С. В качестве катализатора применяют хлорид меди и хлорид калия на кизельгуре и другие. Выход винилхлорида достигает 96% в пересчете на этилен и 90% в пересчете на хлористый водород.

В настоящее время разработаны технологические схемы, позволяющие использовать в производстве винилхлорида этилен и ацетилен без их предварительного выделения из разбавленных газов. На первой стадии происходит гидрохлорирование ацетилен, содержащегося в исходной смеси. Полученный винилхлорид экстрагируют дихлорэтаном, а оставшийся в смеси этилен подвергают хлорированию до дихлорэтана. Реакция протекает в среде дихлорэтана в присутствии хлорида железа под давлением 0,39—0,69 МПа. Выделенный дихлорэтан перерабатывают в винилхлорид обычным путем, а образующийся хлористый водород используют для гидрохлорирования ацетилен.

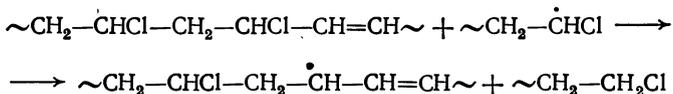
Получаемый различными методами винилхлорид необходимо подвергать тщательной очистке от ацетилен, хлористого водорода и других примесей. Винилхлорид для получения поливинилхлорида должен содержать не менее 99,9% мономера и минимальное количество примесей. Чистый винилхлорид можно длительное время хранить в стальных цистернах при температурах от —50 до —30 °С под азотом в отсутствие ингибиторов.

Полимеризация винилхлорида

Поливинилхлорид (ПВХ) получают радикальной полимеризацией винилхлорида в массе, суспензии, эмульсии или в растворе. В промышленности наибольшее распространение получил суспензионный метод. Инициирование процесса осуществляется свободными радикалами, образующимися при гомолитическом распаде пероксидов или азосоединений. Первичный радикал присоединяется главным образом к метиленовой группе винилхлорида:



В связи со склонностью поливинилхлорида к дегидрохлорированию при температурах выше 75 °С возможна передача цепи на полимер за счет отрыва аллильного атома хлора от атома углерода, который находится рядом с двойной связью, образовавшейся вследствие частичного дегидрохлорирования полимера:



В результате этой реакции возникают малоактивные аллильные радикалы, вызывающие замедление полимеризации. Для предотвращения дегидрохлорирования и получения ПВХ с теоретическим содержанием хлора желательно вести процесс полимеризации при температурах не выше 70—75 °С.

Радикалы винилхлорида вследствие их высокой активности легко вступают во взаимодействие с различными примесями, содержащимися в мономере даже в незначительных количествах. Некоторые из примесей, например ацетилен, реагируют как агенты передачи цепи и могут вызывать образование малоактивных радикалов, замедляя полимеризацию. В присутствии других примесей происходит обрыв цепи.

Реакция передачи цепи часто используется для регулирования молекулярной массы полимера. При этом в полимеризационную среду вводят вещества, способные участвовать в передаче цепи, — *регуляторы*. Регуляторы выбирают так, чтобы образующиеся в результате передачи цепи радикалы были достаточно активными, в противном случае используемые регуляторы замедляют или даже ингибируют полимеризацию.

Во всех случаях получения поливинилхлорида кислород оказывает отрицательное влияние на ход полимеризации и свойства полимера. Наличие кислорода в системе обуславливает индукционный период процесса полимеризации, уменьшение скорости полимеризации, понижение средней молекулярной массы ПВХ, появление разветвленности, уменьшение термической стабильности ПВХ, ухудшение его совместимости с пластификаторами.

Поэтому содержание кислорода выше 0,0005—0,001% (по отношению к винилхлориду) нежелательно.

При полимеризации винилхлорида выделяется большое количество тепла 1466 кДж/кг, что существенно влияет на технологию получения полимера.

При полимеризации винилхлорида в массе полимер выпадает в осадок в виде твердой фазы вследствие нерастворимости ПВХ в мономере. При этом сначала происходит увеличение скорости реакции от начала процесса до высоких степеней конверсии мономера, а затем ее медленное уменьшение.

Возрастание скорости полимеризации обусловлено образованием твердой фазы. В результате передачи цепи на полимер выпадавших из жидкой фазы макромолекулах образуются активные центры, способные продолжать полимеризацию. Вследствие малой подвижности закрепленных на поверхности полимера растущих цепей скорость обрыва цепи уменьшается, тогда как скорость роста остается высокой из-за большой подвижности молекул мономера. Поэтому с появлением твердой фазы скорость полимеризации возрастает.

На возрастание скорости полимеризации винилхлорида влияет также способность полимера набухать в мономере. Полимеризация протекает в набухших частицах полимера, в которых скорость передвижения макрорадикалов, вероятность их столкновения и бимолекулярного обрыва цепи мала. Подвижность молекул мономера в набухших частицах и скорость роста полимерных цепей остается большой.

Описанное выше явление автокатализа при полимеризации винилхлорида в гетерогенных условиях часто называют *гель-эффектом*. Однако это явление при полимеризации винилхлорида не аналогично типичному гель-эффекту, наблюдаемому в тех случаях, когда образующийся полимер растворим в собственном мономере.

Производство поливинилхлорида в массе

При полимеризации винилхлорида в массе процесс протекает в среде жидкого мономера, в котором предварительно растворен инициатор. В качестве инициаторов применяются: диэтилгексилперкарбонат (ПДЭГ), ацетанилциклогексилсульфонилпероксид (АЦСП), динитрилазобисизомаасляной кислоты (порофор) и др.

Для улучшения условий полимеризации винилхлорида и получения полимера с необходимыми свойствами в систему вводят 0,05—0,1% акцепторов хлористого водорода (стеараты металлов) и другие добавки. Частицы поливинилхлорида зарождаются только на начальной стадии процесса (порядка 10^{13} частиц на 1 моль винилхлорида). В дальнейшем происходит рост частиц вследствие полимеризации мономера, адсорбированного на

их поверхности. В результате передачи цепи на полимер в макромолекуле поливинилхлорида в среднем на каждые 50—100 мономерных звеньев образуется по одной боковой цепи. Поэтому поливинилхлорид, полученный в массе, имеет более разветвленное строение, чем поливинилхлорид, полученный другими методами.

Трудности при осуществлении полимеризации винилхлорида в массе в промышленных условиях связаны с отводом теплоты реакции. Условия теплоотвода особенно ухудшаются вследствие того, что при увеличении степени превращения мономера постепенно исчезает жидкая фаза и образуются крупные агрегаты полимера. Агрегаты продолжают расти, все теснее примыкая друг к другу, частично деформируются и образуют непрочную пористую массу. При более глубоких конверсиях на стенках автоклава образуется твердый налет, затрудняющий отвод тепла через стенки, что приводит к местным перегревам и получению неоднородного полимера.

Поэтому полимеризацию винилхлорида в массе в обычном автоклаве можно осуществлять до степени конверсии мономера не выше 20—25%. Основная технологическая особенность промышленного способа полимеризации винилхлорида в массе заключается в проведении полимеризации в две стадии: в получении форполимера в обычном автоклаве и завершении процесса в горизонтальном или вертикальном цилиндрическом автоклаве, конструкция которого обеспечивает интенсивное перемешивание образующегося полимера и отвод тепла.

Процесс начинают в обычном автоклаве при 30—70 °С в присутствии инициаторов (ПДЭГ или АЦСП), растворимых в диметилфталате, или других инициаторов, растворимых в мономере, при интенсивном перемешивании до 10%-ной конверсии мономера. Образовавшуюся суспензию полимера в мономере для завершения полимеризации подают в основной автоклав с мешалкой специальной конструкции, в котором содержатся свежий винилхлорид, инициатор и акцептор хлористого водорода. Конверсия мономера в основном полимеризаторе составляет 70—85% в зависимости от марки ПВХ.

Незаполимеризовавшийся винилхлорид поступает через фильтр в конденсатор для сбора мономера. Поливинилхлорид пневмотранспортом всасывающего типа в смеси с воздухом подается в бункер-циклон, где улавливается. Таким образом, при использовании данного метода исключаются стадии фильтрации и сушки полимера, вследствие чего технологическая схема упрощается и становится экономичнее по сравнению с суспензионным и эмульсионным методами, несмотря на меньшую степень конверсии мономера и затруднения, связанные с отводом тепла. Этим методом в промышленности получают ПВХ, не загрязненный эмульгатором, защитным коллоидом и другими веществами, обладающий высокими электроизоляционными характеристиками.

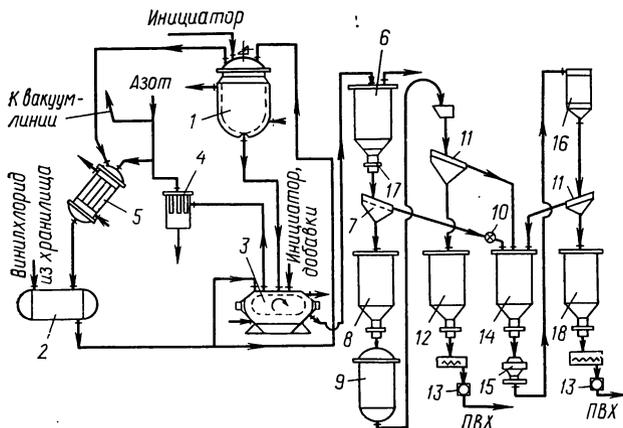


Рис. IV.1. Схема процесса производства поливинилхлорида полимеризацией в массе:

1 — автоклав предварительной полимеризации; 2 — емкость винилхлорида; 3 — автоклав полимеризатор; 4 — фильтр; 5 — конденсатор регенерированного винилхлорида; 6 — бункер-циклон; 7, 11 — грохот; 8, 12, 14, 18 — приемники поливинилхлорида; 9 — емкость; 10 — дробилка; 13 — автоматические весы; 15 — мельница; 16 — воздушный фильтр; 17 — барабанный питатель.

В промышленности применяют горизонтальный или вертикальный полимеризаторы емкостью 20—50 м³, снабженные рубашкой для обогрева и трехлопастной скребковой мешалкой или ленточноспиральной мешалкой для перемешивания реакционной массы. Вал мешалки изготавливается полым, внутрь вала подается вода для дополнительного съема (91,6 кДж/моль) теплоты реакции.

Полимеризацию винилхлорида проводят периодическим способом при 40—70 °С.

Технологический процесс производства поливинилхлорида в массе состоит из стадий предварительной полимеризации, окончательной полимеризации винилхлорида, просеивания и измельчения поливинилхлорида, регенерации возвратного винилхлорида.

Технологическая схема периодического процесса получения поливинилхлорида приведена на рис. IV.1.

В реактор-автоклав 1 подают инициатор (0,05—0,1% от массы мономера) и из емкости 2 через счетчик или весовой мерник загружают жидкий винилхлорид.

В рубашку реактора подают горячую воду для разогрева реакционной массы в течение 1—1,5 ч, затем при интенсивном перемешивании и отводе теплоты реакции проводят полимеризацию винилхлорида до 10%-ной степени конверсии при давлении 0,9—1,1 МПа. Образующуюся суспензию полимера в мономере сливают в реактор-автоклав 3, в котором ее смешивают с новой порцией мономера, инициатором, акцептором хлористого водорода и другими добавками.

В реакторе-автоклаве, снабженном перемешивающим устройством с переменной частотой вращения, полимеризация продолжается до 60—85%-ной конверсии. Температура и давление поддерживаются регулированием темпе-

ратуры циркулирующей в рубашке воды. Продолжительность полимеризации 8—11 ч. Незаполимеризовавшийся винилхлорид сдувается через фильтр 4 в конденсатор 5. Сконденсированный винилхлорид стекает в емкость 2. Из автоклавов 1 и 3 перед их загрузкой тщательно удаляют воздух вакуумированием или продувкой азотом. Полученный поливинилхлорид при помощи воздуха выгружается из реактора в виде пылевоздушной смеси в бункер-циклон 6, в котором он отделяется от воздуха и направляется на рассев. Порошкообразный поливинилхлорид проходит через грохот 7 и бункер-приемник 8, просеивается на сите 11, собирается в бункер-приемник 12 и поступает на упаковку.

Крупная фракция продукта из грохота 7 поступает в дробилку 10, в бункер-приемник 14, порошок с нестандартным размером частиц подается в мельницу 15. Просеянный поливинилхлорид собирается в бункере-приемнике 18, откуда поступает на упаковку.

Производство суспензионного поливинилхлорида

Этим способом получают около 70% всего количества поливинилхлорида. Полимеризацию проводят в реакторах-полимеризаторах емкостью 20—200 м³ с мешалками импеллерного типа. Реакторы емкостью до 50 м³ — эмалированные, большей емкости — из нержавеющей спецстали. Крупногабаритные реакторы емкостью 80—200 м³ снабжены обратными холодильниками для отвода теплоты реакции. Управление процессом осуществляется с помощью ЭВМ. Для обеспечения более эффективной работы установок созданы центрифуги непрерывного действия производительностью до 10 т/ч, и сушильные агрегаты типа двухступенчатой трубы-сушилки производительностью до 10 т/ч.

При суспензионной полимеризации получают поливинилхлорид со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением и степенью полимеризации от 200 до 2000 в зависимости от назначения полимера. Выделяющаяся теплота полимеризации отводится через дисперсионную среду (водную фазу), что обеспечивает хорошее регулирование технологического процесса. В водной среде диспергируется жидкий винилхлорид в присутствии гидрофильных стабилизаторов суспензии. В качестве стабилизаторов применяют метилцеллюлозу, оксиэтилцеллюлозу, сополимеры винилового спирта с винилацетатом и др.

Водорастворимая метилцеллюлоза, содержащая 26—32% метоксильных групп, надежно защищает капли мономера от агрегирования при более низких концентрациях.

Инициаторами служат те же инициаторы, которые применяются при полимеризации винилхлорида в массе, кроме того, иногда применяют пероксид лаурила, пероксид бензоила и др. При использовании инициаторов ПДЭГ и АЦСП часто для получения более крупных гранул вводят добавку — эпоксирированное соевое масло, что улучшает фильтрацию суспензии. Наиболее эффективными являются смеси инициаторов.

Для поддержания постоянного значения рН среды при полимеризации винилхлорида иногда вводят буферные добавки (водорастворимые карбонаты или фосфаты, гидроксиды). Скорость реакции полимеризации сначала достигает максимального зна-

чения, а затем уменьшается. Общая скорость реакции, энергия активации и средние молекулярные массы полимеров мало отличаются от аналогичных показателей при полимеризации в массе.

При полимеризации в суспензии в каждой капле образуются первичные частицы, набухшие в мономере, которые при 20—30% -ной конверсии мономера по мере увеличения их числа агрегируются (слипаются). В дальнейшем в ходе полимеризации частицы уплотняются. Процесс проходит через стадию образования из частиц пористых твердых микроблоков, превращающихся в монолитные твердые блоки.

Размер частиц полимера зависит от природы и количества применяемого стабилизатора, а также от интенсивности перемешивания реакционной среды. Средний размер частиц суспензионного ПВХ равен 100—200 мкм, отдельные частицы достигают 600 мкм.

Важнейшим параметром процесса, определяющим молекулярную массу поливинилхлорида и степень разветвленности его макромолекул, является температура полимеризации. Для получения поливинилхлорида с узким молекулярно-массовым распределением отклонение от заданной температуры не должно превышать 0,5 °С.

На свойства суспензионного поливинилхлорида влияют природа применяемого инициатора и стабилизатора, массовые соотношения воды и мономера, степень конверсии и другие факторы. Поэтому при полимеризации в водной суспензии, изменяя температуру и соотношение исходных компонентов и подбирая определенные инициаторы и стабилизаторы, можно регулировать скорость реакции полимеризации и влиять на свойства полимера, улучшая его термо- и светостойкость, а также физические свойства порошка.

Суспензионный поливинилхлорид получают периодическим или полунепрерывным способом. Типичная рецептура для суспензионной полимеризации винилхлорида приведена ниже (в масс.ч.):

Винилхлорид	100
Вода деминерализованная	150—200
Инициатор	0,03—0,17
Стабилизатор	0,03—0,08
Регулятор рН	0,01—0,04

Отношение водной фазы к мономеру колеблется от 1,5:1 до 2:1.

Технологический процесс получения поливинилхлорида периодическим способом (рис. IV.2) состоит из стадий приготовления исходных компонентов, полимеризации винилхлорида, дегазации суспензии, усреднения суспензии, центрифугирования, сушки полимера, просева, расфасовки, рекуперации незаполимеризовавшегося винилхлорида, очистки сточных вод и газовых выбросов.

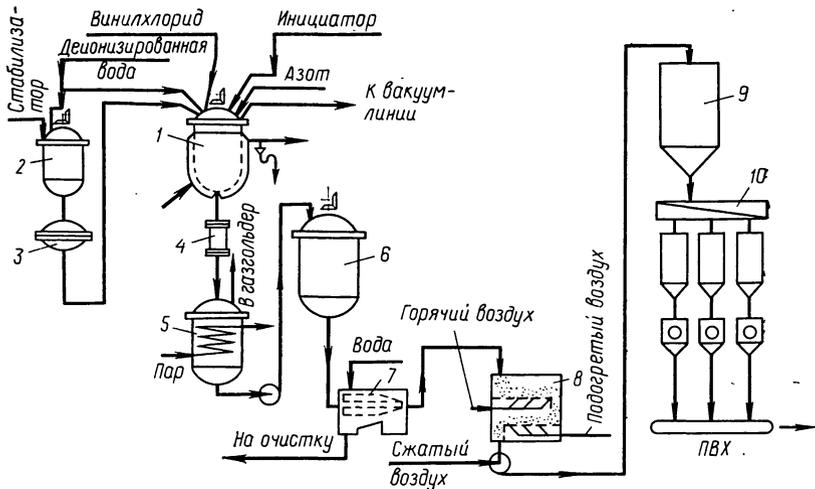


Рис. IV.2. Схема периодического процесса производства поливинилхлорида полимеризацией в суспензии:

1 — реактор-полимеризатор; 2 — емкость для раствора стабилизатора; 3 — фильтр; 4 — коркоотделитель; 5 — дегазатор суспензии; 6 — сборник-усреднитель суспензии; 7 — центрифуга; 8 — сушилка; 9 — бункер; 10 — узел рассева порошка.

Приготовление исходных компонентов заключается в очистке винилхлорида, обессоливания воды ионитами, растворения инициатора в мономере и растворении стабилизатора суспензии в воде.

В реактор-полимеризатор 1, снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси, загружают через счетчик или весовой мерник деминерализованную воду, раствор стабилизатора из емкости 2 (через фильтр 3) и раствор инициатора. Затем его вакуумируют или продувают азотом и при перемешивании подают жидкий винилхлорид. После загрузки компонентов в рубашку реактора подают горячую воду для нагрева реакционной смеси до заданной температуры. Продолжительность полимеризации при 45—70 °С и давлении 0,5—1,4 МПа составляет 5—10 ч, конверсия мономера 80—90%. Процесс заканчивается при понижении давления в реакторе до 0,05—0,2 МПа. Не вступивший в реакцию винилхлорид сначала сливают, а затем под вакуумом удаляют из реактора в газгольдер, с последующей регенерацией. Регенерированный винилхлорид вновь используют для полимеризации. Суспензия поливинилхлорида через коркоотделитель 4 поступает в аппарат 5 на дегазацию не вступившего в реакцию винилхлорида, хлористого водорода и других примесей. Винилхлорид после регенерации возвращается на полимеризацию. Затем суспензию передают в сборник-усреднитель 6. В усреднителе суспензию смешивают с суспензией после других операций полимеризации винилхлорида и подают в центрифугу 7 для отделения полимера от водной фазы. Фильтрат поступает в систему очистки сточных вод. Порошкообразный полимер с влажностью 20—30% подается в сушилку 8. При сушке в кипящем слое температура поступающего воздуха в камеру 115—120 °С, температура в разных точках кипящего слоя 35—65 °С. После сушки содержание влаги в полимере не должно превышать 0,3—0,5%. Затем порошкообразный поливинилхлорид сжатым воздухом передается в бункер 9, а из него в узел рассева 10. Готовый поливинилхлорид в виде порошка упаковывается в тару, а крупнозернистые фракции подвергаются размолу.

Технологический полунепрерывный процесс получения суспензионного поливинилхлорида (рис. IV.3) отличается от периодического аппаратным оформлением. Первые стадии процесса, включая усреднение суспензии, проводятся периодически, остальные непрерывно. Кроме того, в процессе предусмотрено дополнительное вакуумирование из усреднителя незначительных адсорбированных остатков мономера и других газообразных примесей. Объем усреднителя суспензии значительно увеличен, что дает возможность смешивать продукт нескольких операций полимеризации и обеспечивать непрерывность работы следующих стадий технологического процесса.

В реактор-полимеризатор 1 (как описано выше) загружают исходные компоненты, вакуумированием удаляют из реактора мономер и направляют его через пеноотбойник 4 в газгольдер. Затем через коркоотделитель суспензия поливинилхлорида направляется в дегазатор 3, после которого перекачивается в усреднитель 6. Остатки адсорбированного полимером и растворенного в воде мономера удаляются при перемешивании суспензии под вакуумом в течение 40 мин, мономер подается в тот же газгольдер. В сборник-усреднитель загружают разные порции суспензии, полученные в результате нескольких операций полимеризации, что повышает однородность поливинилхлорида. При большом объеме реактора-полимеризатора, а также для обеспечения в дальнейшем непрерывности технологического процесса иногда устанавливают два сборника-усреднителя. После удаления остатков мономера и других примесей суспензию подают в высокопроизводительную отстойную центрифугу 8 непрерывного действия для отделения полимера от жидкой фазы. Маточный раствор и промывные воды через ловушку направляют в систему очистки сточных вод. Полимер с влажностью около 25% через питатель 9 подают воздухом, нагнетаемым вентилятором 10 и нагретым в калориферах 12 на сушку.

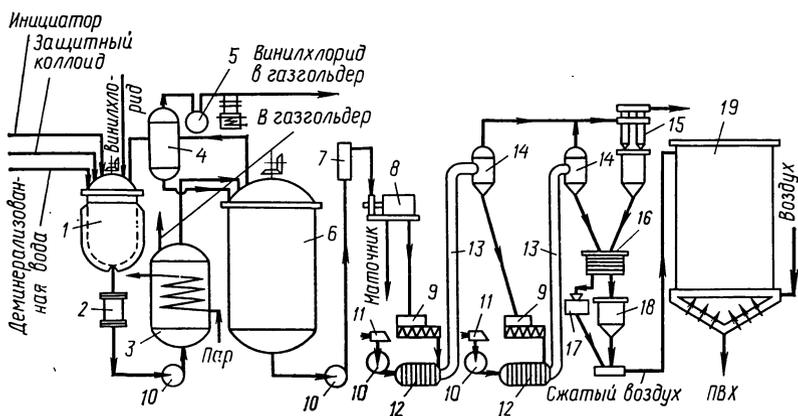


Рис. IV.3. Схема полунепрерывного процесса производства поливинилхлорида полимеризацией в суспензии:

1 — реактор-полимеризатор; 2 — коркоотделитель; 3 — дегазатор; 4 — пеноотбойник; 5 — вакуум-насос; 6 — сборник-усреднитель суспензии; 7 — расширитель; 8 — центрифуга; 9 — питатели; 10 — вентиляторы; 11 — фильтры воздуха; 12 — калориферы; 13 — трубы-сушилки; 14 — бункеры-циклоны; 15 — хвостовые циклоны; 16 — узел рассева; 17 — мельница для грубой фракции; 18 — бункер; 19 — емкость для хранения сухого поливинилхлорида.

Сушку полимера производят в высокопроизводительной двухступенчатой трубе-сушилке 13. После сушки полимер, содержащий не более 0,3% влаги, направляют в узел рассева 16, оттуда — в бункер 18 и в хранилище 19.

При суспензионной полимеризации поливинилхлорид получается в виде крупнозернистого порошка, который легко выделяется из реакционной среды фильтрованием.

Суспензионный поливинилхлорид выпускается в виде одно-родного порошка белого или светло-желтого цвета с насыпной плотностью 450—600 кг/м³.

Производство эмульсионного поливинилхлорида

Эмульсионную (латексную) полимеризацию винилхлорида проводят в водной среде в присутствии водорастворимого инициатора, эмульгатора и других добавок.

В качестве эмульгатора применяют поверхностно-активные вещества — различные мыла. К ним относятся соли алифатических и ароматических карбоновых кислот, натриевые и калиевые соли алифатических сульфокислот и алкилсульфонаты.

Инициаторами полимеризации служат водорастворимые пероксиды и гидроксиды (персульфаты аммония, калия и натрия, пероксид водорода), окислительно-восстановительные системы. В качестве регуляторов рН используют буферные вещества — фосфаты, карбонаты и др.

Большая скорость эмульсионной полимеризации позволяет расширить температурный интервал проведения процесса в промышленных условиях, что дает возможность путем изменения температуры регулировать среднюю молекулярную массу полимера и другие свойства.

Характерной особенностью полимеризации винилхлорида в эмульсии является применение инициатора, растворимого в воде, но нерастворимого в мономере. Поэтому полимеризация в эмульсии протекает по механизму, отличному от механизма полимеризации в суспензии.

Полимеризация начинается в мицеллах эмульгатора, в которых содержится растворенный мономер, а в поверхностный слой легко диффундируют свободные радикалы, образовавшиеся в водной фазе в результате распада водорастворимого инициатора. После 15—20%-ной конверсии мономера частицы представляют собой набухший в мономере полимер, на поверхности которого находится слой адсорбированного эмульгатора. В этих частицах полимеризация продолжается до тех пор, пока мономер полностью не израсходуется.

Таким образом, полимеризация начинается в мицеллах и заканчивается в полимерно-мономерных частицах.

В результате эмульсионной полимеризации образуется латекс с размером частиц от 0,1 до 1 мкм; из латекса выделяется полимер в виде тонкодисперсного порошка.

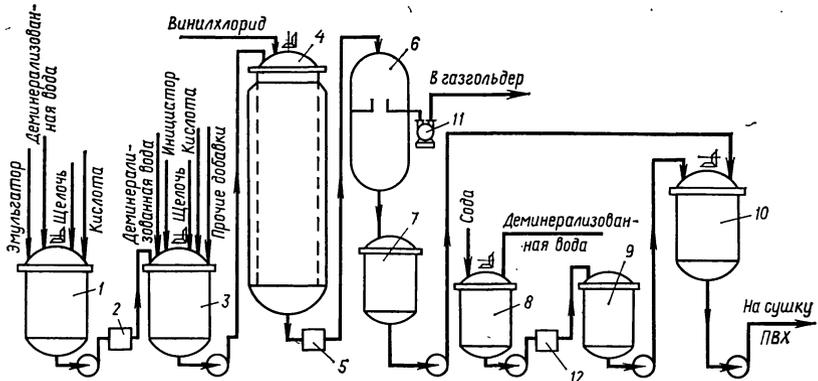


Рис. IV.4. Схема процесса производства поливинилхлорида полимеризацией в эмульсии:

1 — аппарат для растворения эмульгатора; 2, 5, 12 — фильтры; 3 — сборник водной фазы; 4 — полимеризатор; 6 — дегазатор латекса; 7 — сборник латекса; 8 — растворитель соды; 9 — сборник раствора соды; 10 — емкость для стабилизации латекса; 11 — вакуум-насос.

Технологический процесс получения эмульсионного поливинилхлорида по непрерывному способу (рис. IV.4) состоит из стадий подготовки исходных компонентов (приготовление раствора эмульгатора и раствора инициатора), полимеризации винилхлорида, дегазации латекса, нейтрализации и стабилизации латекса, выделения поливинилхлорида из латекса, расфасовки и упаковки полимера.

Типичная рецептура эмульсионной полимеризации винилхлорида приведена ниже (в масс.ч.):

Винилхлорид	100
Вода деминерализованная	150—200
Инициатор	0,5—1,0
Эмульгатор	1,5—2,0
Регулятор рН	0,2—0,5

В эмалированный реактор 1, представляющий собой вертикальный цилиндрический автоклав с лопастной мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения, непрерывно поступают жидкий винилхлорид и водный раствор эмульгатора, инициатора и регулятора рН среды. В верхней секции реактора с помощью коротколопастной мешалки создается эмульсия мономера в воде. По мере движения эмульсии при 40—60 °С происходит полимеризация винилхлорида на 92—95%. Полимеризация проводится либо в одном реакторе, либо в двух, соединенных последовательно. Отвод тепла реакции осуществляется через рубашку. Отношение винилхлорида к водной фазе колеблется в пределах от 1:1 до 1:2.

Процесс полимеризации контролируется по плотности эмульсии и температуре реакционной смеси в автоклаве. При нормальной работе плотность эмульсии на выходе из реактора равна 1120 кг/м³.

Латекс, содержащий около 42% поливинилхлорида, через фильтр 5 направляют в аппарат 6 на дегазацию. Остатки мономера из латекса удаляют путем вакуумирования. Дегазатор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в верхней части которого расположена спираль и над ней тарелка, распределяющая поступающий латекс. Из стекающего латекса по спирали выделяется винилхлорид, который направляется в газгольдер.

Из дегазатора 6 латекс поступает в сборник 7, откуда перекачивается насосом в емкость 10 для стабилизации раствором соды. Стабилизированный латекс направляют на сушку в распылительный сушильный агрегат. Сухой продукт, содержащий не более 0,35% влаги, расфасовывают и упаковывают на специальной машине.

Латекс может быть использован как товарный продукт. Поливинилхлоридные латексы, содержащие от 40 до 50% полимера, применяют для пропитки и поверхностной отделки тканей, кожи, бумаги и других материалов.

Недостатком эмульсионного ПВХ является высокое содержание примесей в полимере, что ограничивает области его применения. Зольность эмульсионного поливинилхлорида (0,3—0,5%) выше, чем суспензионного (0,03—0,08%). Влагопоглощение эмульсионного поливинилхлорида составляет 5%, суспензионного — не более 0,5%.

При получении суспензионного ПВХ исключается трудоемкая операция удаления остатков коагулянта, которая входит в технологическую схему эмульсионной полимеризации. Поэтому суспензионный поливинилхлорид имеет более высокую степень чистоты, лучшие диэлектрические показатели, более высокие водо- и термостойкость, лучшую светостойкость по сравнению с эмульсионным.

Производство поливинилхлорида в растворе

При получении поливинилхлорида по этому способу полимеризацию мономера проводят в среде органических растворителей в присутствии органических пероксидных и гидропероксидных инициаторов.

Полимеризацию винилхлорида в растворе в промышленности применяют редко ввиду продолжительности процесса, большого расхода растворителей, необходимости их регенерации.

Свойства поливинилхлорида

Поливинилхлорид представляет собой белый порошок плотностью 1350—1460 кг/м³. Молекулярная масса продукта промышленных марок 30 000—150 000. Степень кристалличности достигает 10%.

Поливинилхлорид характеризуется значительной полидисперсностью, возрастающей с увеличением степени превращения. Среднечисловую молекулярную массу \bar{M}_n (близкую по значению к среднемассовой \bar{M}_w) можно рассчитать по значению характеристической вязкости $[\eta]$:

$$[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-5} \bar{M}^{0,77}$$

На практике молекулярную массу поливинилхлорида характеризуют константой Фикентчера (K_Φ):

$$K_\Phi = 1000k$$

Коэффициент k определяется по уравнению

$$\frac{\lg \eta_{\text{отн}}}{C} = \frac{75k^2}{1 + 1,5kC} + k$$

где $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость раствора поливинилхлорида в циклогексаноне (обычно 0,5 или 1 г полимера на 100 см³ растворителя).

Ниже приводится константа Фикентчера K_{Φ} , характеризующая среднюю молекулярную массу поливинилхлорида, полученного различными способами:

	K_{Φ}
Суспензионный	47—76
В массе	56—72
Эмульсионный	54—77

Приведенная вязкость ($\eta_{\text{пр}}$), константа Фикентчера (K_{Φ}) и среднечисловая молекулярная масса (\bar{M}_n) поливинилхлорида связаны следующим образом:

$\eta_{\text{пр}}$	1,80	1,98	2,20	2,44	2,70
K_{Φ}	55	60	65	70	75
\bar{M}_n	50 000	65 000	80 000	90 000	100 000

Благодаря высокому содержанию хлора (около 56%) поливинилхлорид не воспламеняется и практически не горит. При 130—150 °С начинается медленное, а при 170 °С более быстрое разложение поливинилхлорида, сопровождающееся выделением хлористого водорода.

Поливинилхлорид нерастворим в мономере (винилхлориде), в воде, спирте, бензине и многих других растворителях. При нагревании он растворяется в тетрагидрофуране, хлорированных углеводородах, ацетоне и др.

Поливинилхлорид обладает хорошими электроизоляционными и теплоизоляционными свойствами, а также высокой стойкостью к действию сильных и слабых кислот и щелочей, смазочных масел и др.

Под действием энергетических и механических воздействий в поливинилхлориде протекают реакции дегидрохлорирования, окисления, деструкции, структурирования, ароматизации и графитизации. Основная реакция, ответственная за потерю полимером эксплуатационных свойств, — выделение HCl.

Для предотвращения разложения в поливинилхлорид вводят стабилизаторы. В качестве антиоксидантов применяют производные фенолов и производные карбамида.

При термической пластификации при 160 °С поливинилхлорид превращается в застывший блок, жесткий и прочный при комнатной температуре.

Поливинилхлорид хорошо совмещается с пластификаторами. Поливинилхлорид широко используется в технике как анти-

коррозионный материал. Благодаря хорошим электроизоляционным свойствам он применяется для кабельной изоляции и для других целей.

СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛХЛОРИДА

Винилхлорид легко вступает в реакцию сополимеризации со многими непредельными соединениями. Это позволяет модифицировать свойства поливинилхлорида (термостабильность, растворимость, текучесть, адгезию и др.). Наибольшее распространение в технике получили сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом, винилацетатом, стиролом, акрилонитрилом, эфирами акриловой и метакриловой кислот, а также с другими мономерами. Важнейшими из них являются сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом и винилацетатом.

Сополимеризацию винилхлорида с винилиденхлоридом проводят эмульсионным и суспензионным методами в присутствии инициаторов и эмульгаторов, применяемых при полимеризации винилхлорида.

При любом соотношении мономеров скорость реакции сополимеризации значительно меньше, чем скорость полимеризации каждого мономера в отдельности, что объясняется взаимным ингибирующим действием мономеров. В образующемся сополимере содержатся в основном винилиденхлоридные звенья ввиду большей активности винилиденхлорида по сравнению с винилхлоридом.

Обычно сополимеры содержат 80% винилиденхлоридных групп. Сополимеры, содержащие 85% винилиденхлоридных групп, имеют кристаллическую структуру. По физико-механическим свойствам они близки к поливинилиденхлориду, однако имеют меньшую температуру плавления (165 °С), лучше растворяются и легче перерабатываются в изделия.

Сополимеры, содержащие 40—60% винилиденхлорида, имеют высокое относительное удлинение при разрыве и хорошо растворяются в ацетоне. Сополимеризацией винилхлорида (60%) с винилиденхлоридом (40%) получают нестабилизированный и стабилизированный сополимер, лаковые пленки на основе которого обладают хорошей эластичностью.

Сополимеры имеют среднюю молекулярную массу от 20 000 до 10 000 и плотность от 1600 до 1750 кг/м³. Сополимеры с небольшим содержанием винилиденхлорида обладают повышенной растворимостью и лучшей совместимостью с пластификаторами и бутадиен-нитрильным каучуком, чем поливинилхлорид.

Сополимеры поливинилхлорида выпускаются в виде порошков и латексов. Из порошков изготовляют эластичные и жесткие листы, плитки для пола, грампластинки и другие изделия. Водные латексы используют для пропитки тканей, волокон и для других целей.

Сополимеры очень стойки к действию химических реагентов.

Неорганические кислоты и щелочи практически на них не действуют, что позволяет применять сополимеры для защиты от коррозии. Из сополимеров изготавливают химически стойкие трубы, клапаны, стержни, синтетические волокна и другие изделия. Сополимеры имеют хорошие адгезионные свойства.

Сополимер винилхлорида с винилацетатом превосходит по пластичности поливинилхлорид и по теплостойкости поливинилацетат и обычно содержит 5—15% (в отдельных случаях до 40%) винилацетата.

Сополимеризацию винилхлорида с винилацетатом проводят в растворе, эмульсионным или суспензионным способом. Чаще всего соотношение винилхлорида и винилацетата составляет 87 : 13.

В начале процесса сополимеры обогащены винилхлоридом вследствие его более высокой реакционной способности. Однако к концу процесса составы исходной смеси и сополимера в основном одинаковы.

Сополимер винилхлорида с винилацетатом, содержащий 85—87% винилхлорида, более термопластичен, чем отдельно поливинилхлорид и поливинилацетат. В отличие от поливинилацетата он негорюч, обладает большими эластичностью, прочностью, влагостойкостью, имеет хорошие диэлектрические свойства.

Наибольшее применение нашли сополимеры, содержащие 13—14% винилацетата. Они имеют плотность 1340 кг/м³, т. разм. 130—160 °С.

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом обладают достаточной химической стойкостью и легко перерабатываются в изделия при 140—160 °С. Они применяются для производства различных лаков, грампластинок, плиток для полов, покрытий по бумаге, картону и тканям, для изоляции проводов. Дисперсии сополимера широко используются для получения паст, которые имеют разнообразное применение. Высокомолекулярные сополимеры применяются для получения синтетического волокна.

Сополимеры винилхлорида с метилакрилатом (хловинит) или с метилметакрилатом (винипроз) обладают хорошей морозостойкостью (до —30 °С). Хловинит представляет собой негорючий белый порошок, растворимый в дихлорэтаноле, диоксане, хлорбензоле. Соотношение винилхлорида и метилакрилата составляет 80 : 20. Он применяется для изготовления листового материала или прокладочных жгутов. Винипроз выпускают в виде матированных и прозрачных листов. Матированный винипроз предназначен для снятия копий с планов и вычерчивания на нем чертежей несмываемой тушью. Прозрачный винипроз с добавкой стабилизатора предназначен для защиты фотосхем, светокопировальных работ, использования в картографии и для других целей.

Из сополимеров изготавливают шланги, которые используют для электроизоляции кабеля, и другие изделия.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Пластические массы на основе поливинилхлорида выпускаются двух типов: в виде жестких пластмасс, не содержащих пластификаторов (винипласт), и мягких пластмасс, содержащих пластификаторы (пластикат и пластизоли).

Получение жесткого поливинилхлорида (винипласта)

Винипласт представляет собой твердый конструкционный материал на основе непластифицированного или частично пластифицированного поливинилхлорида. Он выпускается в виде листов, труб, пленок и сварочных прутков. Винипласт получается термической пластикацией смеси поливинилхлорида со стабилизаторами и смазывающими веществами (с добавкой красителя или пигмента и без него) путем вальцевания и экструзии.

Для производства пленочного винипласта применяется суспензионный или эмульсионный поливинилхлорид. Стабилизаторами служат стеараты, лаураты кальция или бария, карбонат свинца и др. Смешивание проводят в лопастных мешателях различного типа или в шаровых мельницах.

Полученную смесь вальцуют при 160—170 °С. При этом происходит термическая пластикация поливинилхлорида, что придает массе гомогенность и пластичность. Для получения плотной массы, без пузырьков воздуха, вальцевание проводят при оптимальном соотношении окружных скоростей валков — фрикции, равном 1 : 1,2.

Обычно вальцевание проводят при температуре, которая лежит выше температуры текучести поливинилхлорида (150—160 °С). Свальцованная масса поступает на каландрование.

На каландрах из массы окончательно удаляется воздух и происходит ее уплотнение, в результате чего получается непрерывная пленка необходимых толщины и ширины.

Пленочный винипласт получают также экструзией при 175—180 °С.

Пленочный винипласт используется в качестве антикоррозионного и электроизоляционного материала, для футеровки химической аппаратуры, изготовления сепараторов, электролизных ванн, листового винипласта, изоляции проводов и для других целей.

Листовой винипласт получают экструзией. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в смеситель (в масс.ч.):

ПВХ	100	Трансформаторное масло 2
Меламин	2	Стеарин 1

После тщательного перемешивания композиция непрерывно поступает в бункер вибропитателя двухшнекового экструдера со щелевой головкой. Масса нагревается до 175—180 °С, перемешивается и пластицируется. Из головки экструдера полимер выдавливается в виде бесконечной ленты — полотна, которая поступает в зазор между верхним и средним валками каландра, огиба-

ет средний валок и выходит в зазор между средним и нижним валками. С каландра лента направляется тянущими валками к станку, на котором обрезаются кромки ленты и она разрезается на листы. Для получения более толстых листов тонкие листы пленочного винипласта набирают в пакеты и прессуют на многостажных гидравлических прессах при 170—175 °С и давлении 1,5—9,81 МПа.

Трубы, стержни, сварочные прутки для сварки винипласта и других профилей получают по аналогичной схеме с применением соответствующей формирующей головки в экструдере.

Свойства и применение винипласта

Винипласт представляет собой твердый материал с плотностью 1390 кг/м³ от светлого до темно-коричневого цвета. Он обладает сравнительно высокой прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами, постоянными при 20—80 °С.

Винипласт является антикоррозионным материалом. Срок службы винипласта в 2—3 раза выше, чем фаолита, текстолита и других неметаллических антикоррозионных материалов. В качестве конструкционного материала он может служить заменителем цветных металлов.

Изделия из винипласта широко применяются в технике. Он используется для приготовления различных аппаратов, соединительных муфт, клапанов, труб и фасонных частей к ним, вентилей, корпусов смотровых фонарей, вентиляционных воздухопроводов, вентиляторов, деталей химической аппаратуры, лабораторных приборов и других изделий.

Получение мягкого поливинилхлорида (пластиката)

Пластикат представляет собой мягкую при обычных температурах пластмассу, получаемую на основе пластифицированного поливинилхлорида.

В качестве пластификаторов применяют фталаты, себацинаты, трикрезилфосфат и другие высококипящие и малолетучие жидкости, а также их смеси.

Введение пластификатора не только улучшает эластические свойства поливинилхлорида и повышает его морозостойкость, но облегчает передвижение макромолекул относительно друг друга, т. е. улучшает пластические свойства поливинилхлорида.

Пластификатор должен совмещаться с поливинилхлоридом, иметь низкую температуру застывания, быть стойким, нелетучим, нетоксичным, не оказывать корродирующего действия на аппаратуру и химического воздействия на поливинилхлорид, стабилизатор и другие добавки.

Стабилизаторами служат стеараты кальция, кадмия, свинца, карбонаты кальция, свинца и др. В пластикат некоторых марок вводят наполнители, например каолин.

Пленочный пластикат получают вальцеванием и экструзией.

Ниже приводятся нормы загрузки компонентов для изготовления прозрачного пластиката (в масс.ч):

Поливинилхлорид . . .	100	Дибутилфталат . . .	24
Диоктилфталат . . .	24	Стеарат кальция . . .	2

Экструзия проводится при температуре 110—140 °С и частоте вращения шнека 12—20 об/мин.

Смешение компонентов, пластификацию и гомогенизацию массы проводят в экструдере, из которого смесь через щелевую головку выдавливается в виде бесконечной ленты пластиката и транспортером непрерывно подается в зазор между валками четырехвалкового каландра. Температура каландрования 140—170 °С.

В процессе каландрования происходит ориентация макромолекул в направлении движения валков и окончательная калибровка пленки.

Кабельный пластикат, как и пленочный, получают вальцеванием и экструзией.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в смеситель (в масс.ч.):

Поливинилхлорид . . .	100	Карбонат свинца . . .	8
Диоктилфталат . . .	50	Каолин . . .	10
Парафин . . .	1	Диоксид титана . . .	2

Смешение компонентов проводят в смесителе. Из смесителя смесь поступает на пластикацию и гранулирование. Экструзия проводится при температуре 110—155 °С. Через щелевой зазор выходит полотно определенной толщины, которое подвергается гранулированию.

Поливинилхлоридный пластикат обладает высокими эластичностью, атмосферостойкостью, влагонепроницаемостью, негорючестью, стойкостью к действию бензина и различных масел, имеет высокие диэлектрические показатели.

Поливинилхлоридный пластикат широко применяется для кабельной изоляции, для изготовления труб, пленки и других изделий.

ВСПЕНЕННЫЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

На основе эмульсионного поливинилхлорида получают пенопласты (с замкнутыми, или изолированными, ячейками) и поропласты (с открытыми, или сообщающимися, ячейками).

В промышленности пено- и поропласты получают двумя методами: непрерывным беспрессовым и прессовым.

Поливинилхлоридные пенопласты выпускаются в виде плит, которые могут эксплуатироваться при температуре от —60 до 60 °С. Они стойки к действию кислот, щелочей, масел, воды, а также плесени.

Основными направлениями технического прогресса в области производства и модификации поливинилхлорида являются:

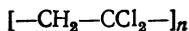
а) совершенствование технологических процессов производства поливинилхлорида, в первую очередь, путем повышения мощности и производительности единичных агрегатов и технологических линий, интенсификации и максимальной автоматизации процессов от стадии полимеризации до переработки полимера в изделия;

б) расширение ассортимента поливинилхлорида за счет производства новых сортов этого продукта, в том числе высокомолекулярного ПВХ с $K_{\Phi} = 80-100$, поливинилхлорида, модифицированного малыми добавками других мономеров, и теплостойкого поливинилхлорида с температурой стеклования выше 100°C ;

в) улучшение качества поливинилхлорида для облегчения его перерабатываемости, а также удлинение сроков службы материалов на его основе.

ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД

Поливинилиденхлорид

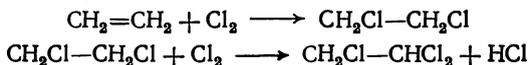


получается радикальной полимеризацией винилиденхлорида. Впервые винилиденхлорид был синтезирован в 1836 г., а его полимер лишь в 1930 г. Наиболее широкое применение находят сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом, акрилонитрилом, винилацетатом, бутилакрилатом и другими мономерами.

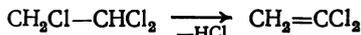
Винилиденхлорид благодаря наличию двойной связи и двух электроотрицательных атомов хлора при атоме углерода проявляет высокую реакционную способность.

Кислород-воздуха инициирует реакцию полимеризации винилиденхлорида и вызывает образование некоторого количества пероксидов, которые в сухом состоянии разлагаются со взрывом.

Исходным сырьем для получения винилиденхлорида является 1,1,2-трихлорэтан, который получается из этилена:



Полученный 1,1,2-трихлорэтан дегидрохлорируют по схеме



Дегидрохлорирование можно проводить как в жидкой, так и в газовой фазе. Чистота получаемого винилиденхлорида должна быть не менее 99,9%.

Производство поливинилиденхлорида

В промышленности поливинилиденхлорид получают полимеризацией винилиденхлорида в присутствии пероксидных инициаторов: пероксида бензоила, пероксида водорода и др.

В зависимости от температуры поливинилиденхлорид можно получать в кристаллическом и аморфном состоянии. При быстром охлаждении расплавленный кристаллический полимер переходит в аморфное состояние, становится мягким и легко поддается переработке. Темп. пл. кристаллического поливинилиденхлорида 185—200 °С, теплостойкость по Мартенсу 75—90 °С. В аморфном состоянии поливинилиденхлорид имеет температуру стеклования —19 °С.

Полимеризацию винилиденхлорида проводят в эмульсии, суспензии, растворе и в массе. Наибольшее распространение получили эмульсионный и суспензионный способы.

Технология получения поливинилиденхлорида аналогична технологии получения поливинилхлорида.

Сополимеризацию винилиденхлорида с другими мономерами часто проводят в растворе. Низкомолекулярные сополимеры растворяются в дихлорэтаноле, хлорбензоле и этилацетате, имеют хорошие адгезионные свойства и используются для изготовления химически стойких лаков.

Свойства поливинилиденхлорида

Поливинилиденхлорид имеет плотность 1875 кг/м³, темп. разм. 185—200 °С и темп. разл. 210—220 °С. При нагревании до 150 °С и выше начинается отщепление хлористого водорода, которое значительно усиливается при 200 °С. Отщепление хлористого водорода при относительно низкой температуре, а также близость температур размягчения и разложения затрудняют переработку поливинилиденхлорида. Размягченный поливинилиденхлорид при охлаждении и растяжении переходит в ориентированное кристаллическое состояние.

Поливинилиденхлорид нерастворим в обычных органических растворителях, за исключением диэтилсульфона. Он обладает хорошей химической стойкостью к действию кислот и щелочей.

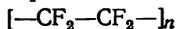
Наибольшее техническое значение имеют его сополимеры с винилхлоридом и акрилонитрилом.

ПОЛИМЕРЫ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Из высокомолекулярных фторпроизводных этилена (фторопластов)* наибольшее значение имеют политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилфторид и поливинилиденфторид.

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Политетрафторэтилен (фторопласт-4, или фторлон-4)



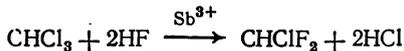
получается полимеризацией тетрафторэтилена в присутствии пероксидных инициаторов.

* В СССР выпускается под торговой маркой «фторлон».

Сырье для получения политетрафторэтилена

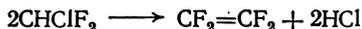
Тetraфторэтилен — исходный мономер для получения фторопласта-4 — получают в промышленности из дифторхлорметана (фреона-22). Процесс состоит из двух стадий.

На первой стадии получают дифторхлорметан путем фторирования хлороформа безводным фтористым водородом в присутствии трех- или пятифтористой сурьмы:



Процесс проводится в автоклаве при температуре около 100 °С и давлении 3 МПа в присутствии оксида азота. Выход монохлордифторметана составляет около 80% от теоретического.

На второй стадии получают тетрафторэтилен путем пиролиза дифторхлорметана (фреона-22):



Пиролиз дифторхлорметана проводят в реакторе, представляющем собой серебряную трубу, при 600—800 °С и получают тетрафторэтилен с выходом более 90%.

Чистый тетрафторэтилен бурно полимеризуется при температуре ниже комнатной. Поэтому его хранят в присутствии ингибитора бутилмеркаптана (0,5%).

Полимеризация тетрафторэтилена

Тetraфторэтилен легко вступает в реакцию полимеризации, протекающей по радикальному механизму с большой скоростью и выделением 197 кДж/моль тепла. Для предотвращения взрыва вследствие разложения мономера необходим эффективный отвод тепла.

При полимеризации тетрафторэтилена применяют пероксидные инициаторы и азосоединения. Полимеризацию проводят в водной среде в суспензии или эмульсии в отсутствие кислорода воздуха, который ингибирует реакцию и снижает молекулярную массу полимера.

При полимеризации в массе затруднен отвод тепла, вследствие чего неизбежны местные перегревы, вызывающие разложение мономера.

При полимеризации в растворе, образуется политетрафторэтилен с пониженной молекулярной массой из-за передачи цепи на растворитель. Низкомолекулярный политетрафторэтилен применяется в качестве смазочных масел.

Производство политетрафторэтилена

Политетрафторэтилен получают в виде рыхлого волокнистого порошка или белой, либо желтоватой непрозрачной водной суспензии, из которой при необходимости осаждают тонкодисперсный порошок полимера с частицами размером 0,1—0,3 мкм.

Волокнистый политетрафторэтилен

Полимеризацию тетрафторэтилена обычно осуществляют в водной среде, без применения эмульгаторов. Процесс проводят в автоклаве из нержавеющей стали, рассчитанном на давление не менее 9,81 МПа, снабженном якорной мешалкой, системой обогрева и охлаждения.

Автоклав предварительно продувают азотом, не содержащим кислорода, затем в него загружают воду и инициатор.

Ниже приведена норма загрузки компонентов (в масс.ч.):

Тetraфторэтилен	30	Персульфат аммония	0,2
Вода дистиллированная	100	Бура	0,5

По окончании полимеризации автоклав охлаждают, не вступивший в реакцию мономер сдувают азотом и содержимое автоклава направляют на центрифугу. После отделения полимера от жидкой фазы его измельчают, многократно промывают горячей водой и сушат при 120—150 °С.

Технологическая схема процесса получения политетрафторэтилена приведена на рис. IV.5.

Тetraфторэтилен из мерника-испарителя 1 поступает в реактор-полимеризатор 3, предварительно обескислороженный и заполненный до необходимого объема дистиллированной деаэрированной водой из мерника 2. Перед подачей мономера в реакторе растворяют инициатор — персульфат аммония. Реактор охлаждают рассолом до температуры —2—4 °С и при давлении 1,47—1,96 МПа начинают полимеризацию. Если после загрузки мономера полимеризация не начинается, то в реактор постепенно малыми порциями вводят ак-

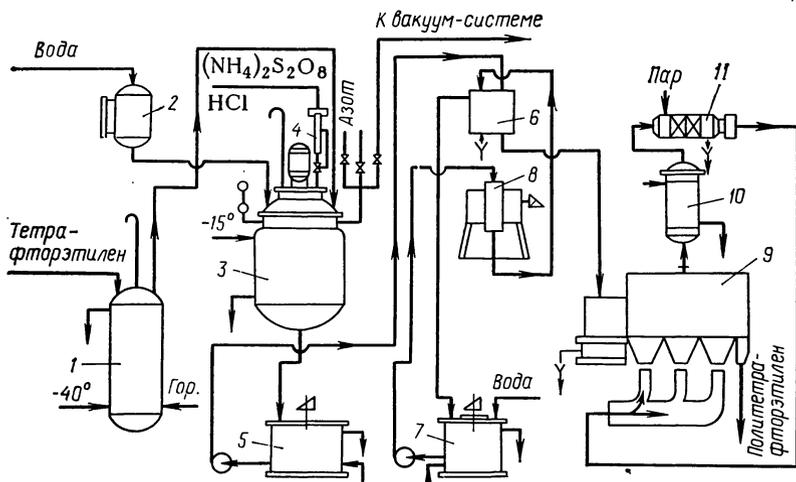


Рис. IV.5. Схема процесса производства политетрафторэтилена (фторопласта-4):

1 — мерник-испаритель мономера; 2 — мерник дистиллированной деаэрированной воды; 3 — реактор-полимеризатор; 4 — капельница; 5 — приемник суспензии; 6 — приемник пульпы; 7 — репульсатор; 8 — коллоидная мельница; 9 — сушилка пневматическая; 10 — вымыватель; 11 — калорифер.

тиватор процесса — 1%-ную соляную кислоту. Введение активатора прекращают после начала повышения температуры в реакторе.

Полимеризацию заканчивают по достижении температуры реакционной смеси 60—70 °С и при уменьшении давления в реакторе до атмосферного. Затем реакционная масса самотеком поступает в приемник суспензии 5, где удаляется маточник, а суспензия политетрафторэтилена с частью маточника при перемешивании насосом передается в приемник пульпы 6. Далее включается в работу система репульпатор 7 — коллоидная мельница 8, в которой производится непрерывная многократная отмывка и размол частиц полимера в суспензии. Соотношение твердой и жидкой фазы в репульпаторе составляет 1 : 5. Влажный продукт поступает в пневматическую сушилку 9 (температура сушки полимера 120 °С). Сухой политетрафторэтилен рассеивают на фракции с разной степенью дисперсности и передают на упаковку.

Дисперсный политетрафторэтилен

Дисперсный политетрафторэтилен получают полимеризацией тетрафторэтилена в водной среде в присутствии эмульгаторов — солей перфторкарбонных или моногидроперфторкарбонных кислот. В качестве инициатора применяют пероксид янтарной кислоты. Процесс проводят в автоклаве в мешалкой при 55—70 °С и давлении 0,34—2,45 МПа. В результате полимеризации образуется полимер с частицами шарообразной формы. Полученную водную дисперсию концентрируют или выделяют из нее полимер в виде порошка. При получении водной суспензии, содержащей 50—60% полимера, в нее вводят 9—12% поверхностно-активных веществ для предотвращения коагуляции частичек полимера.

Дисперсный политетрафторэтилен (фторопласт-4Д, или фторлон-4Д) выпускается в виде тонкодисперсного порошка (от 0,1 до 1 мкм), водной суспензии, содержащей 50—60% полимера, и суспензии, содержащей 58—65% полимера (для изготовления волокна).

Свойства и применение политетрафторэтилена

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) представляет собой белый порошок плотностью 2250—2270 кг/м³ и насыпной плотностью 400—500 кг/м³. Молекулярная масса его равна 140 000—500 000. Фторопласт-4 — кристаллический полимер со степенью кристалличности 80—85%, темп. пл. 327 °С и температурой стеклования аморфной части около —120 °С. При нагревании политетрафторэтилена степень кристалличности уменьшается; при 370 °С он превращается в аморфный полимер. При охлаждении политетрафторэтилен снова переходит в кристаллическое состояние; при этом происходит его усадка и повышение плотности. Наибольшая скорость кристаллизации наблюдается при 310 °С.

При температуре эксплуатации степень кристалличности фторопласта-4 составляет 50—70%, теплостойкость по Вика 100—110 °С. Рабочая температура — от 269 до 260 °С.

При нагревании выше 415 °С политетрафторэтилен медленно разлагается без плавления с образованием тетрафторэтилена и других газообразных продуктов.

Политетрафторэтилен негорюч, обладает очень хорошими диэлектрическими свойствами, которые не изменяются в пределах от —60 до 200 °С, имеет хорошие механические и антифрикционные свойства и очень низкий коэффициент трения.

Ниже приведены основные показатели физико-механических и электрических свойств фторопласта-4:

Разрушающее напряжение, МПа при растяжении	
незакаленного образца	13,7—24,5
закаленного образца	15,7—30,9
при статическом изгибе	10,8—13,7
Модуль упругости при изгибе, МПа	
при —60 °С	1 290—2 720
при 20 °С	461—834
Ударная вязкость, кДж/м ²	98,1
Относительное удлинение при разрыве, %	250—500
Остаточное удлинение, %	250—350
Твердость по Бринеллю, МПа	29,4—39,2
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹⁵ —10 ¹⁸
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,0002—0,00025
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	1,9—2,2

Химическая стойкость политетрафторэтилена превосходит стойкость всех других синтетических полимеров, специальных сплавов, благородных металлов, антикоррозионной керамики и других материалов.

Политетрафторэтилен не растворяется и не набухает ни в одном из известных органических растворителей и пластификаторов (он набухает лишь во фторированном керосине).

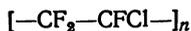
Вода не действует на полимер ни при каких температурах. В условиях относительной влажности воздуха, равной 65%, политетрафторэтилен почти не поглощает воду.

До температуры термического разложения политетрафторэтилен не переходит в вязкотекучее состояние, поэтому его перерабатывают в изделия методами таблетирования и спекания заготовок (при 360—380 °С).

Благодаря сочетанию многих цепных химических и физико-механических свойств политетрафторэтилен нашел широкое применение в технике.

ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕН

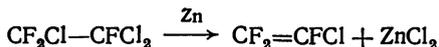
Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3, или фторлон-3)



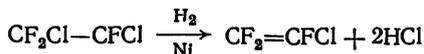
получают радикальной полимеризацией трифторхлорэтилена.

Сырье для получения политрифторхлорэтилена

Трифторхлорэтилен получают в промышленности дехлорированием 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана цинком в спиртовой или водной среде:



• пиролизом в трубчатом реакторе при 500—550 °С:



• Тщательно очищенный мономер можно хранить без ингибитора.

Полимеризация трифторхлорэтилена

• Наибольшее распространение в промышленности получила полимеризация трифторхлорэтилена в водной среде суспензионным или эмульсионным способом в присутствии органических и неорганических пероксидных инициаторов, а также окислительно-восстановительных систем.

• Для получения низкомолекулярных продуктов полимеризацию трифторхлорэтилена проводят в хлорированных растворителях, которые являются телогенами, например хлороформ.

• При полимеризации трифторхлорэтилена с незначительными количествами других мономеров получается модифицированный полимер фторопласт-3М.

Производство политрифторхлорэтилена

При полимеризации трифторхлорэтилена в присутствии инициаторов радикальной полимеризации в водной суспензии в качестве стабилизатора применяют галогенированные соли органических кислот.

Процесс проводят в автоклаве с мешалкой при температуре 20—30 °С, давлении 0,34—1,77 МПа и рН среды 2,5—3, до конверсии мономера 79—90%. После окончания реакции из автоклава сдувают азотом непрореагировавший мономер, а образовавшийся полимер отделяют от жидкой фазы, промывают горячей водой и сушат.

Низкомолекулярный фторопласт-3, полученный в среде органического растворителя — хлороформа, представляет собой коричневое масло, который после обработки трифторидом кобальта в вакууме при 200 °С приобретает высокую химическую и термическую стойкость.

Свойства и применение политрифторхлорэтилена

Политрифторхлорэтилен представляет собой твердый порошкообразный продукт белого цвета с молекулярной массой полимера от 20 000 до 360 000. Полимер с высокой молекулярной массой применяется для изготовления пластмасс.

Полифторхлорэтилен (фторопласт-3) и модифицированный полифторхлорэтилен (фторопласт-3М) являются кристаллическими полимерами. Темп. пл. кристаллической фазы около 215 °С, температура стеклования аморфной фазы 50 °С.

Фторопласт-3 имеет большую пластичность, чем фторопласт-4, однако термическая стойкость его на 80—100 °С ниже. Фторопласт-3 может эксплуатироваться без нагрузки в интервале температур от —195 до 125—170 °С; под нагрузкой в пределах от 70 до —60 °С.

На холоду полифторхлорэтилен не растворяется ни в каких органических растворителях, однако при повышенных температурах он растворяется в мезитилене, в тетрахлориде углерода, бензоле, циклогексане и др.

Полифторэтилен обладает хорошими диэлектрическими свойствами, но уступает политетрафторэтилену. При нагревании выше 120 °С диэлектрические свойства фторопласта-3 значительно ухудшаются.

По химической стойкости полифторхлорэтилен уступает политетрафторэтилену. При высоких температурах при действии расплавленных щелочных металлов и элементарного фтора фторопласт-3 разлагается.

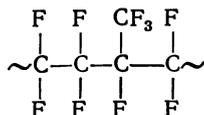
Фторопласт-3М по основным химическим и физико-механическим свойствам очень близок к фторопласту-3, но отличается от него меньшей скоростью кристаллизации. Он выдерживает длительное нагревание при 150—170 °С. Обладает немного большей эластичностью и более высокой ударной вязкостью.

Полифторхлорэтилен перерабатывается в изделия всеми методами, применяемыми для переработки термопластов.

Изделия, пленки, листы, покрытия и смазки из полифторхлорэтилена широко применяются в технике.

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Из сополимеров тетрафторэтилена с различными непредельными соединениями наибольшее значение имеет сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом



который получается сополимеризацией исходных мономеров при температуре ниже 0 °С в присутствии пероксида трихлорэтила.

Сополимер обладает высокой химической стойкостью. Изделия из него применяются в химическом машиностроении, в авиационной и радиотехнической промышленности, для изготовления деталей электронного оборудования. Методом экстр-

рузии из этого сополимера можно получать погонажные изделия, трубы, пленки и покрытия для проводов.

Аналогично получают сополимеры тетрафторэтилена с трифторхлорэтиленом. Эти сополимеры содержат 25—85% тетрафторэтилена, что и определяет их химические и физико-механические свойства.

Из сополимеров трифторхлорэтилена наибольшее значение имеют его сополимеры с винилфторидом и винилиденфторидом.

Сополимеры трифторхлорэтилена с винилфторидом получают эмульсионной сополимеризацией исходных мономеров в присутствии пероксидных инициаторов, ионов поливалентных металлов и восстановителей. В качестве эмульгатора применяют олеаты и стеараты натрия, алкилсульфаты и алкилсульфонаты натрия.

Сополимеры применяются для изготовления пленок, труб, прокладок, плиток; они широко используются в виде растворов для покрытий.

Сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом получают суспензионной сополимеризацией исходных мономеров при 0—35 °С в присутствии окислительно-восстановительных систем или пероксидов.

Сополимеры, содержащие более 50% (масс.) фтора, представляют собой каучуки с термостойкостью выше 300 °С. Они обладают высокой механической прочностью, большим сопротивлением истиранию, стойкостью к действию масел, жидких топлив и азотной кислоты, набухают в эфирах и некоторых кетонах. Сополимеры имеют аморфную структуру даже при —40 °С. При растяжении способны к ориентации и образованию кристаллитов. Смеси сополимера с вулканизирующими агентами (пероксид бензоила и соли свинца) можно перерабатывать в изделия формованием под давлением и другими методами.

Из сополимера изготавливают рукава, трубки, диафрагмы, уплотнения, прокладочные кольца, обкладки для баков, кислотостойкую спецодежду и другие изделия.

ПОЛИВИНИЛФТОРИД

Поливинилфторид получают эмульсионной полимеризацией винилфторида.

В технике винилфторид получают из ацетилена и фтористого водорода в присутствии катализатора HgCl_2 :



Выход винилфторида составляет 86% в пересчете на ацетилен.

Винилфторид можно получать пиролизом 1-фтор-1-хлорэтана и дегидрофторированием 1,1-дифторэтана.

Полимеризацию винилфторида проводят в присутствии пероксидных инициаторов и окислительно-восстановительных систем. Технология его получения аналогична технологии получения фторопласта-4 и фторопласта-3.

Полимеризацию винилфторида можно также проводить в растворе. В качестве растворителей применяют ацетон, этиловый и изопропиловый спирты.

Поливинилфторид имеет молекулярную массу 18 000—28 000. Полимер, полученный в водной среде, плавится при 198 °С, начинает разлагаться при 300 °С, область его рабочих температур от —70 до 120 °С. При температуре выше 110 °С полимер растворяется в обычных органических растворителях.

Поливинилфторид применяется для получения различных изделий, пленок. Пленки используются для покрытия алюминиевых и оцинкованных стальных листов для защиты их от коррозии.

Сополимеры винилфторида с винилхлоридом получают в виде белого порошка, а сополимеры винилфторида с метилметакрилатом — в виде бесцветного пористого вещества, из которого прессованием получают прозрачные гибкие материалы.

ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД

Поливинилиденфторид получают полимеризацией винилиденфторида.

В технике винилиденфторид получают из дифтордихлорэтана в присутствии цинковой пыли и NaI в растворе ацетамида или 2-этилгексанола при 145 °С:



Винилиденфторид можно также получать пиролизом дифторхлорэтана или трифторэтана.

Полимеризация винилиденфторида осуществляется в присутствии инициатора радикального типа в растворе, в водной среде или в массе.

Поливинилиденфторид — кристаллический полимер белого цвета с молекулярной массой выше 100 000, темп. пл. 171—180 °С, температурой кристаллизации 141—151 °С, температурой стеклования —40 °С. Он растворяется в диметилсульфокислоте, диметилацетамиде, диметилформамиде и не растворяется в кетонах и эфирах.

Поливинилиденфторид обладает высокой механической прочностью, износо- и атмосферостойкостью, стойкостью к ультрафиолетовому и ионизирующему излучению, действию минеральных кислот, за исключением дымящей серной, щелочей, галогенов и углеводородов. Он легко окрашивается в яркие цвета.

Поливинилиденфторид применяют в химической, пищевой, электротехнической промышленности, в строительстве и медицине.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРОВ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Производство мономеров (винилхлорида, винилиденхлорида, тетрафторэтилена, трифторхлорэтилена и др.) относится к категории пожаро- и взрывоопасных (категория А). Все эти мономеры представляют собой жидкие или газообразные вещества, пары которых (или газы) в смеси с кислородом воздуха являются взрывоопасными.

Ниже приводятся концентрационные пределы воспламенения паров и газов основных мономеров в смеси с воздухом, % (об.):

Винилхлорид . . .	3,3—3,6	Трифторхлорэтилен	28,5—35,2
Винилиденхлорид . . .	5,6—11,4	Винилиденфторид . . .	5,8—20,3
Тetraфторэтилен . . .	13,4—46,4		

Винилхлорид в газообразном состоянии оказывает наркотическое действие; продолжительное пребывание в атмосфере, в которой содержание винилхлорида составляет $50 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, вызывает головокружение, потерю сознания. Предельно допустимые концентрации его в рабочих помещениях $30 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

Винилиденхлорид характеризуется слабым физиологическим действием. При концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ кг/м³ вызывает раздражение слизистых оболочек, запах начинает ощущаться при 2×10^{-4} кг/м³; вдыхание паров (при открытом испарении мономера) может вызвать острое отравление.

Фторсодержащие мономеры также оказывают токсическое действие, раздражают слизистую оболочку дыхательных путей, глаз и носоглотки. Винилиденфторид — наркотик, не менее токсичный, чем винилиденхлорид. Предельно допустимые концентрации в воздухе производственных помещений тетрафторэтилена $2 \cdot 10^{-5}$ кг/м³ и трифторхлорэтилена $1 \cdot 10^{-5}$ кг/м³.

Полимеры галогенпроизводных непредельных углеводородов являются в основном безвредными веществами. Однако пыль (например, поливинилхлорида), содержащаяся в воздухе, вызывает раздражение дыхательных путей. Токсичность композиции на основе поливинилхлорида обуславливается главным образом присутствием незаполимеризовавшегося мономера и добавок, вводимых в полимер для придания ему необходимых свойств. При продолжительной работе поливинилхлорид вызывает различные нервные, желудочно-кишечные и кожные заболевания. Предельно допустимая концентрация пыли ПВХ в рабочих помещениях $6 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

В результате термоокислительной деструкции поливинилхлорида в воздух могут выделяться различные токсичные вещества: оксид углерода, хлорированные углеводороды, хлористый водород, альдегиды и др.

При полимеризации тетрафторэтилена выделяется большое количество тепла, при недостаточно быстром отводе которого

возможно разложение мономера на углерод и тетрафторметан, что приводит к взрыву.

Продукты термоокислительной деструкции фторопластов могут содержать мономеры (тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен и др.), оксид углерода, фторфосген, фтористый водород, перфторизобутилен и другие летучие фторорганические вещества. Наиболее токсичными являются фторфосген, фтористый водород и перфторизобутилен. Парогазовоздушные смеси, содержащие такие вещества, вызывают отравления и заболевания работающих. Поэтому производственные помещения должны иметь мощную приточно-вытяжную вентиляцию, которая должна быть рассчитана так, чтобы в любых условиях и в любых точках помещения не создавались смеси вредных и взрывоопасных концентраций.

Электрооборудование должно быть взрывобезопасного исполнения и обязательно заземлено.

Для защиты окружающей среды все вентиляционные выбросы и сточные воды предварительно должны подвергаться очистке.

При получении хлор- и фторсодержащих полимеров, их исследовании и переработке необходимо строго соблюдать правила техники безопасности и производственной санитарии, а также правила пожарной безопасности.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М., Наука, 1965, 414 с.
- Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд. 2-е. М. — Л., Химия, 1966. 768 с.
- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 367 с.
- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1976. 108 с.
- Получение и свойства поливинилхлорида/Под ред. Е. Н. Зильбермана. М., Химия, 1968. 432 с.
- Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. Изд. 3-е. М., Химия, 1971. 615 с.
- Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М., Химия, 1982. 272 с.
- Хрулев М. В. Поливинилхлорид. М., Химия, 1964. 263 с.
- Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., Химия, 1979. 271 с.
- Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., Химия, 1975. 248 с.
- Фторполимеры/Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнуянца и Б. А. Пономаренко. М., Мир, 1975. 448 с.
- Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. М. — Л., Госхимиздат, 1960. 190 с.

Глава V.

ПОЛИМЕРЫ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ (ПОЛИАКРИЛАТЫ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ)

Наиболее важными представителями этой группы полимеров являются полимеры эфиров, нитрилов и амидов метакриловой кислот.

Полиакриловая кислота была получена в 70-х годах прошлого столетия. В 1880 г. Кальбаух впервые синтезировал полиметилакрилат; в том же году Энгельхорном была получена полиметакриловая кислота. Однако к исследованию методов синтеза и свойств этих полимеров приступили только в 30-х годах этого столетия. Впервые полиметилметакрилат синтезировали в 1933 г. Вскоре, в 1934 г., было начато промышленное производство акриловых полимеров. Полиакрилонитрил синтезировал Моро в 1893 г., а в 1937 г. были получены его сополимеры с другими мономерами. Промышленное производство полиакрилонитрила и его сополимеров началось только в 1943 г., после того, как для них был подобран растворитель — диметилформамид.

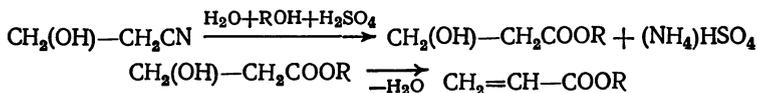
Наибольшее техническое значение имеют полиметилметакрилат, полиакрилонитрил, полиметилакрилат, полиакриламид, полибутилметакрилат, а также различные привитые и блок-сополимеры.

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Сырье для получения полимеров акриловой и метакриловой кислот

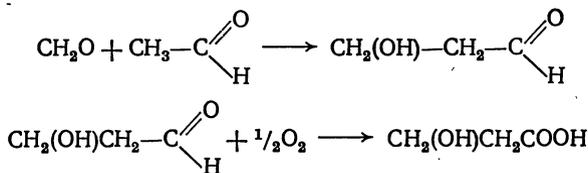
Исходными мономерами для полиакрилатов и полиметакрилатов являются эфиры акриловой и метакриловой кислот.

В промышленности алкилакрилаты получают совместным гидролизом и алкоголизом этиленциангидрина с последующей дегидратацией эфира β-оксипропионовой кислоты:

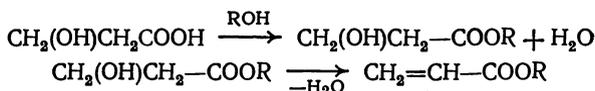


Разработан промышленный способ получения эфиров акриловой кислоты из формальдегида и ацетальдегида с окислением гидракрилового альдегида

да до β-оксипропионовой (гидракриловой) кислоты кислородом воздуха в присутствии солей марганца или кобальта:

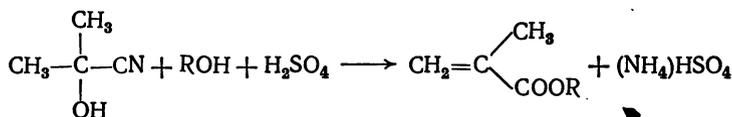


Последующая этерификация кислоты спиртом и дегидратация эфира гидракриловой кислоты в присутствии серной кислоты дает:

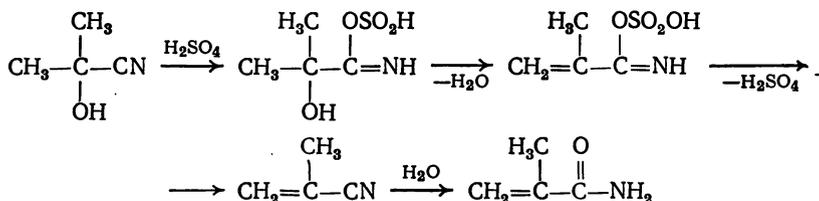


Темп. кип. метилметакрилата 100,3 °С, этилметакрилата 117 °С, пропилметакрилата 141 °С и бутилметакрилата 163 °С.

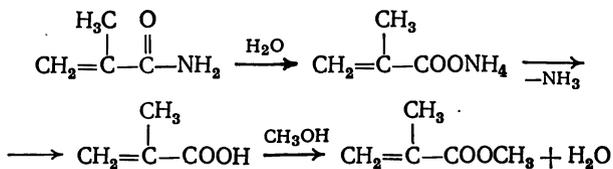
Эфиры метакриловой кислоты получают также гидролизом ацетонциангидрина с последующей дегидратацией и этерификацией спиртом в присутствии серной кислоты:



Метилвый эфир метакриловой кислоты в промышленности в большинстве случаев получают непрерывным способом через амид метакриловой кислоты:



Полученный амид метакриловой кислоты взаимодействует с водой с образованием метакриловой кислоты; при ее этерификации метанолом образуется соответствующий эфир:

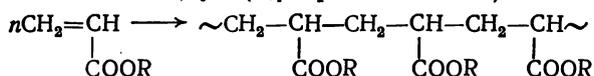


Для получения высших эфиров метакриловой кислоты в ряде случаев проводят перэтерификацию метилметакрилата спиртом.

Полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот

Полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот проводят в массе (блоке), суспензии, эмульсии и в растворе. В качестве инициаторов применяют пероксиды и гидропероксиды, динитрил азобисизомасляной кислоты, персульфаты и др., а также окислительно-восстановительные системы. Полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот под действием тепла происходит довольно медленно и только при высоких температурах.

Полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот в присутствии пероксидов протекает по радикальному механизму с образованием аморфных полимеров линейного строения, по схеме «голова к хвосту» (α, β -присоединение):



Из полимеров эфиров метакриловой кислоты наибольшее значение приобрел полиметилметакрилат.

Радикальную полимеризацию в массе (блоке) проводят при постепенном повышении температуры от 50 до 120 °С. В результате полимеризации метилметакрилата выделяется 570 кДж/моль или 545 кДж/кг тепла. При блочной полимеризации вследствие большой скорости реакции, низкой теплопроводности полимера, а также высокой вязкости реакционной среды полный отвод теплоты реакции и контроль молекулярной массы полимера затруднены. Поэтому в ходе полимеризации происходит резкое повышение температуры реакционной массы, приводящее к ускорению реакции и образованию полимера с низкой молекулярной массой. Кроме того, резкое повышение температуры внутри блока приводит к местным перегревам, которые вызывают возникновение пузырей в изделиях. Вот почему продолжительность процесса полимеризации и качество материала зависят от эффективности отвода выделяющегося тепла, от толщины и формы получаемых изделий.

Производство блочного полиметилметакрилата (органического стекла)

Полиметилметакрилат (пластифицированный или непластифицированный) получают блочной полимеризацией метилметакрилата в формах из силикатного стекла в присутствии инициаторов. При полимеризации в формах для уменьшения количества выделяющегося тепла и усадки в формы заливают 10—30%-ный раствор полиметилметакрилата в мономере (сироп). При получении пластифицированного полиметилметакрилата в качестве пластификатора применяют фталаты (дибутилфталат), фосфаты и другие соединения (5—15% от массы мономера).

Технологический процесс получения листового органического стекла является периодическим и состоит из стадий изготовления стеклянных форм, приготовления мономера или сиропа и заливки его в формы, полимеризации (мономера или сиропа) в формах, охлаждения, разъема форм, обработки и упаковки.

Формы изготовляют из силикатного стекла размером 1200×1400 , 1450×1600 и 1600×1800 мм и толщиной 5—11 мм. Силикатное стекло предварительно промывают и сушат в специальном агрегате. Листы силикатного стекла по краям разделяют трубкой из пластифицированного поливинилхлорида или укладывают между ними резиновый шланг, обернутый бумагой, пропитанной водным раствором поливинилового спирта. Расстояние между силикатными стеклами определяет толщину листов органического стекла.

Мономер готовят при комнатной температуре в аппарате с мешалкой. В аппарат загружают метилметакрилат и инициатор — пероксид бензоила (0,1—1,0% от массы мономера). Смесь тщательно перемешивают. Приготовленный мономер поступает в специальный аппарат-мерник, из которого затем подается в формы.

Полимеризацию мономера в формах проводят в туннельной полимеризационной камере с циркулирующим горячим воздухом или в ваннах с циркулирующей водой, нагретой до 20 °С. Формы, уложенные горизонтально на специальные тележки, нагревают при постепенном повышении температуры воздуха от 45 до 120 °С в течение 24—48 ч. Формы проходят последовательно ряд камер или нагреваются в одной камере.

При использовании сиропа процесс полимеризации состоит из двух стадий: предварительной полимеризации метилметакрилата с образованием сиропа (форполимера) и окончательной полимеризации сиропа с получением органического стекла. Применение сиропа обеспечивает более высокую степень полимеризации (уменьшается обрыв цепи, повышается молекулярная масса полимера), кроме того при его использовании уменьшается образование вздутий и пузырей, что способствует улучшению качества органического стекла. Сироп получают форполимеризацией мономера в аппарате с мешалкой, обратным холодильником, системой обогрева и охлаждения в присутствии незначительных количеств инициатора (0,05—0,1%) при 70—80 °С в течение 2 ч при слабом перемешивании. В результате полимеризации образуется раствор полимера в мономере, содержащий 5—10% полимера. После охлаждения в полученный сироп вводят инициатор и тщательно перемешивают. Затем сироп заливают в формы для окончательной полимеризации.

Сироп можно готовить также, растворяя полиметилметакрилат в виде «крупки» (отходы органического стекла) в мономере.

В аппарат-смеситель 1 (рис. V.1) загружают ММА, «крупку» ПММА, инициатор, пластификатор и краситель (при получении окрашенного стекла).

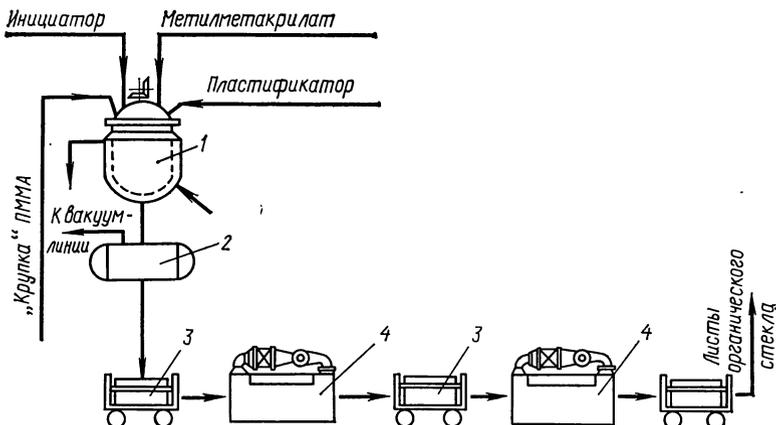


Рис. V.1. Схема процесса производства листового органического стекла: 1 — аппарат-смеситель; 2 — вакуумизатор; 3 — формы; 4 — шкафы для полимеризации.

«Крупку» получают путем измельчения обрезков или бракованных листов органического стекла на станке, просеивая их через сито, и термообработки в течение 1—8 ч при 40—150 °С до образования продукта необходимой молекулярной массы.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в аппарат-смеситель (в масс. ч.):

ММА	100	Стеарин	1—2
«Крупка»	1—6	Пероксид бензоила	0,12—0,2
Дибутилфталат	5—8	Краситель	0,002—0,5

Для получения матовых стекол с перламутровым оттенком вводят 6—9 масс. ч. полистирола.

В аппарате 1 при перемешивании сначала растворяют «крупку» в ММА при 45 °С в течение 2—3 ч, затем вводят пластификатор, инициатор и другие компоненты. Полученный сироп перемешивают и сливают в вакуумизатор 2 для извлечения из реакционной массы растворенного воздуха. После этого сироп заливают в формы 3, которые помещают в шкафы полимеризации 4. В шкафы подается горячий воздух, нагреваемый в калориферах. Температуру полимеризации изменяют в зависимости от толщины получаемого листа, постепенно повышая ее от 40 до 100 °С.

Продолжительность полимеризации определяется толщиной стекла и колеблется от 20 до 100 ч. Окончание процесса полимеризации проверяют в формах по содержанию остаточного мономера.

По окончании полимеризации формы охлаждают, разбирают и извлекают полимер в виде листов или блоков. Разъем форм можно проводить как мокрым, так и сухим методом. При мокром методе формы погружают в ванны, заполненные горячей водой. При сухом разьеме охлаждение форм до комнатной температуры проводится в термокамере воздухом. Полученные листы органического стекла поступают на обработку и контроль, затем их оклеивают бумагой, обрезают края листов по формату и упаковывают. Силикатные стекла поступают на мойку для повторного использования.

В качестве инициаторов реакции полимеризации метилметакрилата применяют также перкарбонаты. При получении толстых листов органического стекла и крупных блоков используют различные окислительно-восстановительные системы, которые позволяют проводить полимеризацию метилметакрилата при более низких температурах.

Производство суспензионных полиакрилатов и полиметакрилатов

Суспензионную полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот проводят в водной среде в присутствии инициаторов, растворимых в мономере. Этот метод применяется для полимеризации эфиров низших спиртов (метилового и этилового) метакриловой кислоты и эфиров акриловой кислоты. В качестве инициаторов используют пероксиды и азосоединения, чаще всего — пероксид бензоила. Стабилизаторами суспензии служат желатин и поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, соли полиакриловой и полиметакриловой кислот и др. Полимеры образуются в виде гранул. Размер образующихся гранул зависит от содержания и природы стабилизатора, а также от скорости перемешивания реакционной среды.

Полимеризацию проводят в реакторе-автоклаве из нержавеющей стали емкостью 20 м³, рассчитанном на давлении 0,3—0,5 МПа, снабженном лопастной мешалкой, рубашкой для обогрева и охлаждения.

В реактор загружают дистиллированную воду и мономер (отношение 3:1), затем вводят стабилизатор суспензии (около 3% от массы мономера). После перемешивания в реактор вводят пластификатор — дибутил-, диоктилфталаты, дибутилсебацат и др. (от 5 до 30% от массы мономера) и если нужно, краситель. Затем добавляют раствор инициатора (0,2—0,5%) в мономере.

Полимеризацию проводят сначала при 70—75 °С, а затем температура повышается до 80—85 °С за счет теплоты, выделяющейся в результате реакции. Продолжительность процесса около 4 ч.

Полимеризацию в суспензии можно проводить и при более высокой температуре под давлением. Например, гранульный полиметилметакрилат, пригодный для изготовления изделий пресованием, получают в автоклаве при 120—134 °С. В реакционную смесь вводят различные добавки: смазочные вещества (стеариновая кислота или лауриловый спирт), термостабилизаторы (диоктилсульфид), регуляторы молекулярной массы полимера и др. Окончание полимеризации определяют по содержанию мономера в полимере, которое не должно превышать 1—2%. Гранулы полимера поступают на центрифугу или нутч-фильтр, где их отделяют от жидкой фазы и промывают водой или разбавленным раствором серной кислоты (которую затем отмывают водой) для удаления остатков стабилизатора суспензии. Далее полимер сушат в гребковой вакуум-сушилке или в сушилке с встречным потоком воздуха при температуре около 100 °С. Сухие гранулы полимера направляют на упаковку или дальнейшую переработку.

Полученные гранулы перерабатывают в изделия литьем под давлением (при 190—280 °С) и экструзией. Полимер с частица-

ми размером не более 0,2 мм можно перерабатывать в изделия методом прессования при 140—180 °С и давлении 9,8—14,7 МПа. Для литья обычно применяют полиметилметакрилат со средней молекулярной массой 20 000—30 000, который получают в присутствии пероксида бензоила и карбоната магния в автоклаве при 80—120 °С.

Производство эмульсионных полиакрилатов и полиметакрилатов

Эмульсионную (латексную) полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот проводят в водной среде в присутствии инициаторов, растворимых в воде, но нерастворимых в мономере. Реакция протекает с высокой скоростью, образующийся полимер имеет молекулярную массу большую, чем при полимеризации в блоке, суспензии и в растворе.

Полимер образуется в виде латекса, из которого можно выделять твердый продукт в виде тонкодисперсного порошка.

При эмульсионной полимеризации в качестве эмульгаторов применяют различные мыла (олеиновые), соли органических сульфокислот, сульфированные масла и т. п., а также различные поверхностно-активные вещества неионогенного типа. Инициаторами служат персульфат аммония, пероксид водорода и другие пероксиды, растворимые в воде.

Полимеризацию проводят в нейтральной или слегка кислой среде. Соотношение мономера, воды, эмульгатора и инициатора такое же, как и при полимеризации в суспензии. Реакцию проводят в условиях, аналогичных условиям полимеризации в суспензии при 60—90 °С. Контроль процесса осуществляют по содержанию мономера в полимере, которое по завершении реакции не должно превышать 1—2%. Порошок полимера выделяют из эмульсии путем разрушения ее серной кислотой или испарения воды. Полученный тонкодисперсный порошок фильтруют на центрифуге, отмывают от эмульгатора водой или спиртом, сушат при 40—70 °С и направляют на дальнейшую переработку.

Метод эмульсионной полимеризации широко применяется для получения полиметилакрилата, полибутилметакрилата и других полиакрилатов.

Производство полиакрилатов и полиметакрилатов в растворе

Полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот в растворе проводят только в тех случаях, когда полимеры используют для приготовления лаков. В качестве растворителей применяют бензол, изопропилбензол, хлорбензол, толуол, ацетон, циклогексанон и др. Инициаторами служат пероксид бензоила, динитрил азобисизомасляной кислоты и другие инициа-

торы радикального типа. При полимеризации в растворе образуются полимеры с низкой молекулярной массой вследствие передачи цепи на растворитель.

В промышленности полимеризацию метилметакрилата обычно проводят в водно-метанольной среде (30:70), в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер.

Полиметилметакрилат образуется в виде порошка, выпадающего в осадок. Полимер отфильтровывают на центрифуге, а водно-метанольную смесь возвращают в процесс.

Свойства полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот

Полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот представляют собой термопластичные, аморфные материалы, прозрачные и бесцветные. В зависимости от строения при комнатной температуре они могут быть твердыми, эластичными или мягкими. Полиалкилметакрилаты характеризуются большей твердостью, чем полиалкилакрилаты.

Физико-механические свойства полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов зависят от размера спиртового радикала в сложноэфирной группе. С увеличением длины радикала твердость, плотность и другие механические свойства полимера ухудшаются, снижается температура размягчения полимера. Полиалкилакрилаты с большим спиртовым радикалом являются вязкими жидкостями.

Полиметилметакрилат — твердый полимер с молекулярной массой от 20 000 до 200 000 (в зависимости от метода получения и условий полимеризации).

Блочный полиметилметакрилат (органическое стекло) обладает высокой механической прочностью, легкостью и светопрозрачностью. Непластифицированный полиметилметакрилат имеет плотность 1180—1190 кг/м³, его теплостойкость по Вика 105—115 °С, теплостойкость по Мартенсу 60—80 °С, водопоглощение составляет 0,2%. Показатель преломления полиметилметакрилата 1,49, он пропускает до 91—92% лучей видимой части спектра, 75% ультрафиолетовых лучей (силикатное стекло пропускает 0,6—3%) и большую часть инфракрасных лучей; обладает хорошими диэлектрическими свойствами, стойкостью к старению в естественных условиях. Блочный полиметилметакрилат хорошо поддается формованию и вытяжке при 120 °С и выше.

Стереорегулярный изотактический полиметилметакрилат, полученный при низких температурах, имеет температуру стеклования 45 °С и т. пл. 160 °С, синдиотактический полимер — температуру стеклования 115 °С и т. пл. 200 °С.

Под действием внешних сил, главным образом растягивающих напряжений, в органическом стекле часто появляются трещины, которые в ряде случаев образуют полости с полным

внутренним отражением. Это явление, получившее название «серебрение», значительно снижает качество органического стекла, ухудшает его свойства. Повышению стойкости органического стекла к растрескиванию способствуют пластификация и ориентация полимера, нагретого до 140—150 °С, растяжением в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Это приводит также к увеличению ударной вязкости в 7—10 раз.

При нагревании полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот до 160 °С происходит их плавление, а выше этой температуры начинается деструкция. Так, полиметилакрилат деструктируется при 250 °С с образованием низкомолекулярных полимеров, диоксида углерода и метанола, а полиметилметакрилат — при 300 °С с образованием исходного мономера (80%). При нагревании выше 250 °С происходит деструкция полибутилметакрилата с образованием изобутилена и смеси различных продуктов.

Полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот растворяются в сложных эфирах, кетонах, в хлорированных и ароматических углеводородах, плохо растворяются в алифатических углеводородах и низших спиртах. Растворимость в малополярных соединениях улучшается с увеличением длины алифатического радикала в сложнэфирной группе. С возрастанием молекулярной массы полимера растворимость ухудшается. При комнатной температуре они стойки к действию многих веществ. Действие излучений на полиалкилакрилаты приводит к частичной деструкции и сшиванию полимеров.

Полиалкилакрилаты и полиалкилметакрилаты способны окрашиваться в различные цвета при добавлении к ним соответствующих красителей и пигментов.

Наибольшее распространение получил полиметилметакрилат, который применяется главным образом для изготовления органического стекла.

В зависимости от физико-механических свойств, состояния поверхности и размера оптических искажений органическое стекло вырабатывается различных сортов и марок.

Полиметилметакрилат можно применять в электротехнике в конструкциях сухих высоковольтных разрядников.

В химической промышленности нашел применение материал на основе полиметилметакрилата с наполнителем — графитом. Он используется для изготовления электродов хлорных ванн, химической теплообменной аппаратуры и т. д.

Из полибутилметакрилата получают также гибкие шланги и оболочки для кабеля, имеющие высокую маслоустойчивость, стойкость к действию озона и атмосферных факторов.

Для модификации полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот широко используют метод сополимеризации.

В промышленности выпускается сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5), который характеризуется хорошей адгезией к металлам и высокой светостойкостью.

Широко используются сополимеры метилметакрилата со стиролом (см. гл. III).

Широкое распространение получили компаунды, применяемые в качестве диэлектриков для защиты обмоток водопогружных двигателей, в конструкциях измерительных трансформаторов и как влагонепроницаемые материалы для различных технических целей.

Освоено производство сополимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот с винилхлоридом, винилиденхлоридом, винилацетатом, с простыми виниловыми эфирами и другими мономерами.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

Полимер нитрила акриловой кислоты (полиакрилонитрил) был впервые получен Моро в 1893 г. из этиленциангидрина и амида акриловой кислоты. В 1931 г. Карозерс разработал метод получения латексов из полиакрилонитрила. Позднее, в 1940 г., был предложен метод сополимеризации акрилонитрила с бутадиеном (нитрильный каучук).

Поскольку полиакрилонитрил не растворялся в известных органических растворителях, его невозможно было перерабатывать в волокна. Впервые волокно из полиакрилонитрила получили с использованием в качестве растворителя диметилформамида.

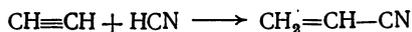
Позднее было установлено, что полиакрилонитрил растворяется в концентрированном водном растворе роданида натрия или кальция. Это имело большое значение для усовершенствования технологии получения полиакрилонитрила.

Полиакрилонитрил и различные сополимеры на его основе нашли широкое применение в производстве волокна типа «нитрон», бутадиен-нитрильного каучука, ударопрочного полистирола и т. д.

Сырье для получения полиакрилонитрила

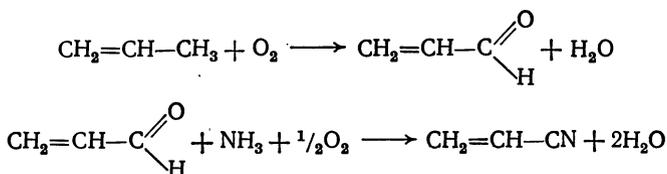
В промышленности акрилонитрил получают из ацетилен и синильной кислоты. Разработан также способ получения акрилонитрила — из пропилена и аммиака.

При получении акрилонитрила из ацетилен и синильной кислоты реакция присоединения синильной кислоты к ацетилену протекает в присутствии катализатора:

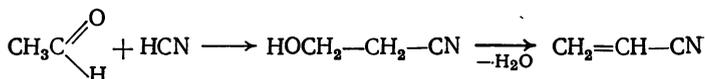


В качестве катализатора применяют водный раствор хлорида меди (I), содержащий хлорид аммония. После окончательной очистки акрилонитрил содержит 99,85—99,9% основного вещества. Выход составляет около 80% от теоретического (из расчета на синильную кислоту).

Наиболее перспективным является прямой синтез акрилонитрила из пропилена и аммиака в присутствии кислорода воздуха.

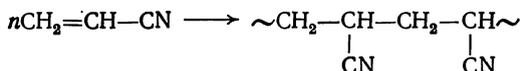


Акрилонитрил можно также получать из ацетальдегида и синильной кислоты. Образующийся при этом β-гидроксипропионитрил при быстром нагревании до 600 °С в присутствии 80%-ной фосфорной кислоты легко дегидратируется:



Полимеризация акрилонитрила

Акрилонитрил в присутствии инициаторов легко вступает в реакцию полимеризации, сопровождающуюся выделением 73,3 кДж/моль тепла:



В качестве инициаторов применяют пероксиды, азо- и диазосоединения, а также элементоорганические соединения.

Кислород ингибирует полимеризацию акрилонитрила, поэтому процесс проводят в среде азота. Скорость реакции значительно возрастает в присутствии следов ионов меди или железа.

При полимеризации акрилонитрила используют также окислительно-восстановительные системы. Чаще всего применяют персульфат аммония с тиосульфатом или гидросульфитом натрия, что позволяет проводить реакцию при более низких температурах и получать полимер с более высокой молекулярной массой.

Акрилонитрил растворяется в воде (при 20 °С растворяется 7% акрилонитрила).

В промышленности полимеризацию акрилонитрила проводят в воде, в водных растворах минеральных солей, в органических растворителях и в блоке. Наибольшее распространение получили методы полимеризации акрилонитрила в водной среде и водных растворах минеральных солей.

Производство эмульсионного полиакрилонитрила

Непрерывный технологический процесс получения полиакрилонитрила (рис. V.2) состоит из стадий приготовления растворов, полимеризации акрилонитрила, демономеризации дисперсии и

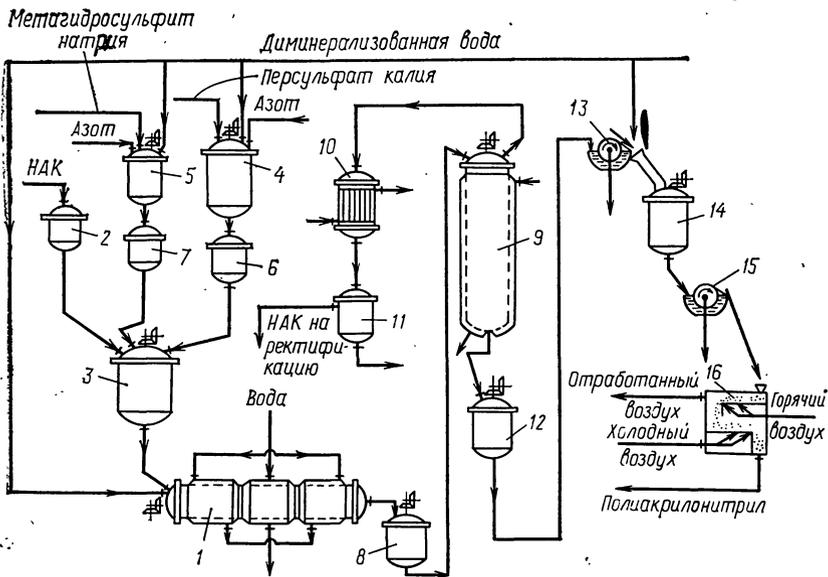


Рис. V.2. Схема процесса производства полиакрилонитрила:

1 — полимеризатор; 2, 6, 7 — напорные емкости; 3 — смеситель; 4, 5 — аппараты для растворения инициатора; 8 — промежуточная емкость; 9 — колонна деэмульсации; 10 — холодильник кожухотрубный; 11 — отстойник; 12 — сборник дисперсии полимера; 13, 15 — барабанные фильтры; 14 — репульпатор; 16 — сушилка с кипящим слоем.

конденсации акрилонитрила, фильтрации, промывки и сушки полимера.

Условия полимеризации подбирают так, чтобы получить полимеры средней молекулярной массы (от 35 000 до 70 000).

Полимеризацию акрилонитрила проводят в реакторе 1 непрерывного действия в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы из персульфата калия и метагидросульфита натрия.

НАК подается из напорной емкости 2 в смесительный аппарат 3. Водные растворы персульфата калия и метагидросульфита натрия готовят в аппаратах для растворения 4, 5, из которых они самотеком поступают в емкости 6, 7, а затем дозируются в аппарат 3.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов:

Аппарат 4

Персульфат калия, кг	3,0
Вода обессоленная, м ³	0,44

Аппарат 5

Метагидросульфит натрия, кг	0,1
Вода обессоленная, м ³	0,050

Аппарат 3

НАК, м ³ /ч	0,0224
Раствор персульфата калия, м ³ /ч	0,073
Раствор метагидросульфита натрия, м ³ /ч	0,0246

Полимеризация проводится при температурах:

I зона
30—32 °С

II зона
35—37 °С

III зона
25—30 °С

Степень превращения мономера в полимер равна 80—85%.

Полученная дисперсия поступает в промежуточную емкость 8, а затем в колонну 9 для отделения непрореагировавшего акрилонитрила (демономеризации) путем отгонки. Демонотеризация проводится при 50—60 °С и остаточном давлении 6,6—20,0 кПа.

Пары акрилонитрила и воды конденсируются в холодильнике 10. Конденсат поступает в отстойник 11, в котором он разделяется на два слоя: верхний слой — акрилонитрил, нижний слой — 7%-ный раствор акрилонитрила в воде.

Дисперсия полимера, из которой выделен акрилонитрил, из аппарата 9 поступает в сборник 12, откуда периодически насосом подается на вакуум-барабанный фильтр 13 для отделения полимера от маточного раствора. Полимер с барабана срезается ножом и попадает на транспортный желоб. Сюда же одновременно подается вода для смывания полимера в репульпатор 14. В аппарате 14 полимер отмывается от остатков мономера и инициатора. Из репульпатора пульпа подается на вакуум-барабанный фильтр 15. После фильтрации полимер с влажностью 80% сушат в сушилке с кипящим слоем 16 до содержания влаги 0,7—1,5%.

Производство полиакрилонитрила в водных растворах минеральных солей

Для полимеризации акрилонитрила могут применяться водные растворы роданида натрия, перхлоратов натрия, кальция, алюминия и магния. Процесс проводят непрерывным способом в аппарате, снабженном мешалкой, системой обогрева и охлаждения, при 79—80,5 °С и атмосферном давлении. В реактор, содержащий 50,5%-ный водный раствор роданида натрия, вводят смесь 92% акрилонитрила, 6% метилакрилата, 1% итаконовой кислоты, 0,1% инициатора — динитрила азобисизомасляной кислоты и другие добавки, способствующие регулированию роста цепи. Реакционная смесь непрерывно подается в аппарат снизу, а раствор полимера отводится сверху. Продолжительность полимеризации 1—1,5 ч. Конверсия мономера составляет около 78%.

Образующийся полимер растворяется в водном растворе роданида натрия. В результате полимеризации получается раствор полиакрилонитрила с характеристической вязкостью 1,2. Раствор используют для изготовления синтетического волокна нитрон и пленок. Молекулярная масса полимера, полученного этим способом, равна 40 000—45 000.

Производство полиакрилонитрила в органических растворителях и в массе

При получении полиакрилонитрила в среде органического растворителя (лаковый метод) полимеризации протекает в условиях, при которых мономер и образующийся полимер находятся

в растворе. В качестве растворителей применяют диметилформамид (в большинстве случаев), диметилацетамид, α -пирролидон и этиленкарбонат. Инициатором обычно служит окислительно-восстановительная система, состоящая из гидропероксида кумола и триэтаноламина. Технологический режим и аппаратурное оформление процесса мало отличаются от таковых при полимеризации акрилонитрила в водном растворе солей.

Полиакрилонитрил получается в виде лака, который используют в качестве прядильного раствора для получения волокна. При необходимости из полиакрилонитрила можно выделить твердый порошкообразный полимер.

Полимеризация акрилонитрила в массе, или в блоке, имеет ограниченное применение в промышленности и используется главным образом для получения сополимеров акрилонитрила с другими мономерами. В результате блочной полимеризации полиакрилонитрил получается в виде твердого порошка.

Свойства и применение полиакрилонитрила

Полиакрилонитрил представляет собой неплавкий и трудно-растворимый аморфный полимер. При 220—230 °С он размягчается и разлагается с образованием газообразных продуктов, главным образом аммиака. При 170 °С происходит также выделение цианистого водорода.

Полиакрилонитрил не набухает и не растворяется в обычных органических растворителях. Он растворяется в диметилформамиде, в динитриле янтарной кислоты, в концентрированных водных растворах некоторых минеральных солей.

Непластифицированный полиакрилонитрил является хрупким. Полимер мало размягчается при нагревании, поэтому переработка полиакрилонитрила в изделия затруднена.

Полиакрилонитрил обладает достаточной стойкостью ко многим химическим реагентам. Слабые растворы щелочей не оказывают заметного действия, однако при повышении температуры и рН щелочного раствора нитрильные группы полимера начинают омыляться с образованием амидных групп, а при дальнейшем действии часть амидных групп переходит в карбоксильные.

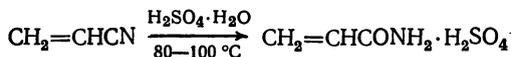
При обработке полиакрилонитрила раствором соды степень омыления достигает 30—40%. При действии на полиакрилонитрил концентрированной серной кислоты (75—95%-ной) на холоду образуется продукт, содержащий имидные остатки. С повышением температуры степень имидизации полимера увеличивается. При действии радиоактивных излучений происходит выделение газообразных продуктов в результате разрушения полиакрилонитрила.

Большая часть полиакрилонитрила используется для получения волокна, которое применяют для изготовления различных тканей, рыболовных сетей, транспортерных лент, в качестве наполнителей при получении слоистых пластиков.

ПОЛИАКРИЛАМИД

Исходным мономером для получения полиакриламида является акриламид.

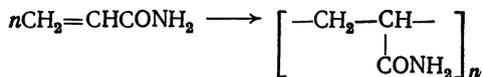
Акриламид получают гидролизом акрилонитрила моногидратом серной кислоты:



Акриламид выделяют из охлажденного раствора сульфатного комплекса нейтрализацией известковым молоком или аммиаком.

Для получения акриламида в сухом виде 8%-ный раствор после гидролиза выпаривают под вакуумом.

Полиакриламид получают полимеризацией акриламида по радикальному механизму:



При полимеризации акриламида выделяется 81,7 кДж/моль тепла. Полимеризацию проводят в водном растворе (8—10%-ном) в присутствии иницирующей окислительно-восстановительной системы (персульфат аммония — метагидросульфит калия) и др. Полимер выделяют из водного раствора выпариванием при низкой температуре (под вакуумом).

Полиакриламид представляет собой белый порошок, легко растворимый в воде. Он не растворяется в ацетоне, гексане, в метаноле и этаноле, плохо растворяется (около 1%) в этиленгликоле, глицерине, ледяной уксусной и молочной кислотах, набухает в пропиленгликоле, морфолине и пропионовой кислоте. Хорошо смешивается с поверхностно-активными веществами, совмещается со многими природными и синтетическими полимерами, растворимыми в воде.

Нагревание полиакриламида выше 100 °С приводит к постепенному уменьшению в нем содержания азота. При нагревании полимера в течение 48 ч при 150 °С содержание азота снижается на 18,8%.

Полиакриламид широко применяется в бумажном производстве. При обработке бумаги раствором полиакриламида значительно повышается ее прочность. Он используется в качестве стабилизатора латекса натурального каучука и латекса поливинилацетата. По стабилизирующей способности полиакриламид превосходит поливиниловый спирт. Полиакриламид является высокоэффективным структурообразователем почвы.

Сополимеры акриламида с акриловой, метакриловой и кротоновой кислотами используются для отделки текстильных изделий. Сополимеры акриламида с акрилонитрилом применяются для получения волокна типа «акрилан».

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАКРИЛАТОВ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Эфиры низших спиртов акриловой и метакриловой кислот и акрилонитрил представляют собой летучие легкогорючие вещества, которые с воздухом образуют взрывоопасные смеси.

Ниже приведены концентрационные пределы воспламенения мономеров при 25 °С и атмосферном давлении в % (об.):

	Нижний предел	Верхний предел
Метилакрилат	1,2	13
Метилметакрилат	1,5	11,6
Этилакрилат	1,1	5,1
Бутилакрилат	1,0	7,4
Акрилонитрил	3,0	17

Помещение, в котором производится работа с мономерами, должно быть обеспечено хорошей вентиляцией; необходимо исключить возможность возникновения статического электричества и избегать применения открытого огня.

Эфиры акриловой кислоты являются токсичными веществами. Акрилонитрил — токсичная жидкость. По физиологическому действию он в 10 раз менее токсичен, чем цианистый водород, и примерно в 20 раз более токсичен, чем стирол. Предельно допустимая концентрация паров акрилонитрила в воздухе рабочих помещений составляют $0,25 \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Действие паров метил- и этилакрилатов, акрилонитрила и метилметакрилата на глаза вызывает раздражение слизистых оболочек.

При термическом разложении полиакрилонитрила в присутствии воздуха выделяются вредные вещества, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать большую осторожность.

Полиакриламид может вызывать вегетативные, сосудистые и эндокринные расстройства, а также другие заболевания, которые отчасти объясняются действием диметилформамида, используемого в качестве растворителя. Производственные помещения должны быть оборудованы общеобменной и местной вентиляцией. Вентиляционные выбросы и сточные воды подлежат дегазации и очистке на специальных установках.

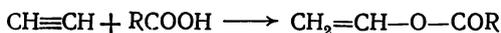
ЛИТЕРАТУРА

- Дебский В. Полиметилметакрилат. М., Химия, 1972. 151 с.
 Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1976. 108 с.
 Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. Изд. 3-е. М., Химия, 1971. 615 с.
 Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд. 2-е. М.—Л., Химия, 1966. 768 с. Технология пластических масс, изд. Химия, Л., 1977. 366 с.
 Гудимов М. М., Перов Б. В. Органическое стекло. — М., Химия, 1981. 260 с.
 Акриловые олигомеры и материалы на их основе. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. — М., Химия, 1982. 242 с.

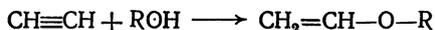
Глава VI.

ПОЛИМЕРЫ СЛОЖНЫХ И ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Виниловые эфиры получают взаимодействием ацетилена с органическими соединениями, имеющими подвижный атом водорода. При взаимодействии ацетилена с кислотами образуются сложные виниловые эфиры:



При взаимодействии со спиртами образуются простые виниловые эфиры:

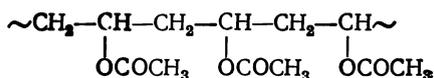


Наличие двойной связи обуславливает важнейшее свойство виниловых эфиров — их способность полимеризоваться. Виниловые эфиры широко применяются для синтеза различных полимеров и сополимеров, для производства пластических масс, пленок и других полимерных материалов. Из полимеров сложных виниловых эфиров наибольшее техническое значение имеет поливинилацетат. Широкое применение получили поливинилацетатные дисперсии, содержащие 50% полимера в воде, а также сополимеры винилацетата с этиленом, дибутилмалеинатом и другими мономерами.

Основное количество поливинилацетата, получаемого в растворе, перерабатывается в поливиниловый спирт и поливинилацетали.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ

Поливинилацетат



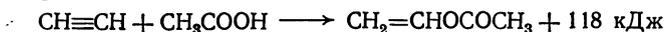
является бесцветным прозрачным полимером аморфной структуры. Его получают полимеризацией мономерного винилацетата $\text{CH}_2=\text{CHOCOSCH}_3$, представляющего собой сложный эфир винилового спирта и уксусной кислоты. Впервые винилацетат был получен в 1912 г. из ацетилена и уксусной кислоты, а в 1917—1920 гг. были изучены условия его полимеризации.

Большой вклад в развитие производства винилацетата в Советском Союзе внесли С. Н. Ушаков и его соратники.

Сырье для получения поливинилацетата

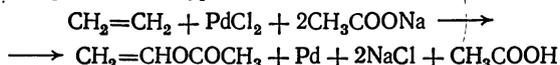
Винилацетат представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным эфирным запахом, с т. кип. 72,5 °С.

Винилацетат получают из ацетилена и уксусной кислоты в присутствии катализатора:

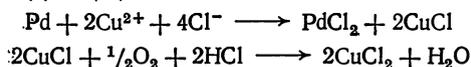


В промышленности его получают газофазным и жидкофазным способами. Газофазный способ имеет наибольшее распространение.

Все большее значение приобретает способ получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты, впервые разработанный в Советском Союзе. По этому способу смесь этилена и кислорода пропускают через раствор или суспензию хлорида палладия и ацетата натрия в присутствии окислительно-восстановительной системы в уксусной кислоте. При барботировании этилена через раствор хлорида палладия в уксусной кислоте образуется комплекс этилена с хлоридом палладия ($\text{PdCl}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Этилен легко реагирует с растворами хлорида палладия в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия. Реакция протекает по уравнению



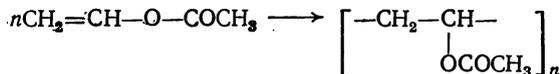
Металлический палладий в присутствии окислительно-восстановительной системы хлорид меди (I) и (II) снова окисляется в ион Pd^{2+}



Процесс протекает непрерывно, выход винилацетата составляет 97% от теоретического в расчете на этилен.

Полимеризация винилацетата

Винилацетат легко полимеризуется как в жидкой, так и в газовой фазе под влиянием света, тепла, инициаторов и катализаторов. Реакция протекает с большим выделением теплоты (89,2 кДж/моль). В зависимости от природы инициаторов и условий проведения полимеризации образуются различные продукты: от жидких и вязких до твердых полимерных веществ. Полимеризация винилацетата в присутствии инициаторов протекает по радикальному механизму:



Элементарные звенья в цепи соединяются в основном по типу α, β -присоединения, т. е. «голова к хвосту». Однако в состав макромолекул поливинилацетата входит 1—2% звеньев, соединенных по типу «голова к голове» (α, α -присоединение).

При полимеризации винилацетата наряду с линейным может образоваться разветвленный полимер, преимущественно по месту отрыва водорода от метильных групп при протекании побочной реакции передачи цепи на полимер.

Винилацетат легко вступает в реакцию сополимеризации с различными мономерами. В большинстве случаев этот процесс

протекает с меньшей скоростью, чем процесс гомополимеризации винилацетата.

В технике полимеризацию винилацетата проводят в растворе, эмульсии, суспензии и в массе. Наибольшее распространение в промышленности получил метод полимеризации винилацетата в растворе («лаковый» метод).

Производство поливинилацетата

Производство поливинилацетата в растворе

Полимеризацию винилацетата проводят в среде алифатических спиртов, бензола, ацетона, сложных эфиров уксусной кислоты и других органических растворителей. В качестве инициаторов реакции применяют динитрил азобисизомаасляной кислоты, пероксид бензоила или пероксид ацетила. При полимеризации винилацетата в растворе в качестве среды применяют растворитель, в котором растворяются и исходный мономер, и образующийся полимер. Получаемый раствор поливинилацетата в растворителе — «лак» — используют как товарный продукт или выделяют из него полимер.

Вследствие протекания реакций передачи растущей цепи на растворитель образуются макромолекулы с более низкими значениями молекулярных масс, более однородные по молекулярной массе и менее разветвленные полимеры по сравнению с полимерами, получаемыми в массе или другими методами.

При получении из поливинилацетата поливинилового спирта и поливинилацетатей обычно в качестве растворителя применяют метанол (для удобства последующего гидролиза и алкоголиза в щелочной среде). Для получения поливинилацетата в виде порошка или при дальнейшем его использовании в виде поливинилацетатного лака в качестве растворителей применяют этилацетат, ацетон и бензол.

При получении поливинилацетата в растворе облегчается отвод теплоты реакции полимеризации, что позволяет легко осуществлять управление технологическим процессом.

В технике полимеризацию винилацетата в растворе проводят как периодическим, так и непрерывным способом.

Непрерывный способ. По одному из вариантов полимеризацию винилацетата непрерывным способом осуществляют в двух каскадно-расположенных полимеризаторах. Процесс проводят в среде метанола в присутствии инициатора — динитрила азобисизомаасляной кислоты в атмосфере азота при температуре 65—70 °С до конверсии мономера 60—70%. Непрореагировавший винилацетат подвергают азеотропной отгонке и получают 25%-ный раствор поливинилацетата в метаноле (лак).

Полимеризаторы представляют собой аппараты колонного типа, футерованные нержавеющей сталью, стеклом, эмалью или изготовленные из алюминия. Полимеризаторы снабжены рамны-

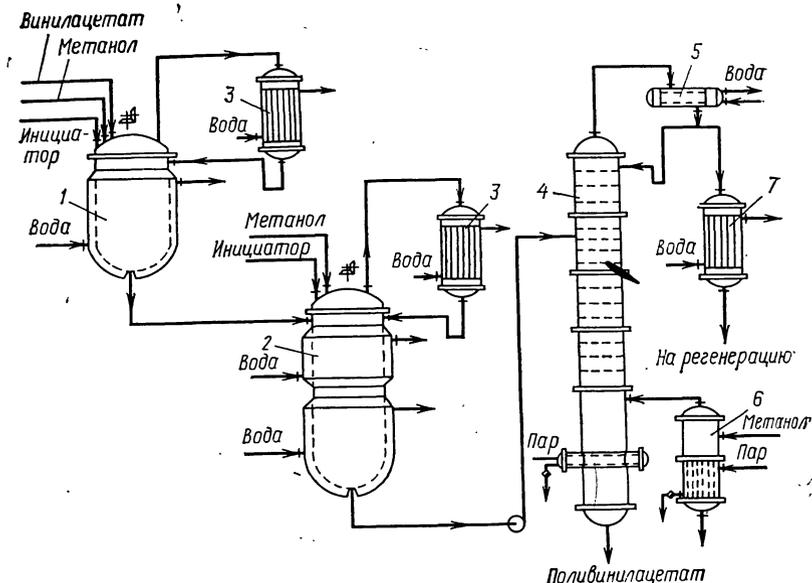


Рис. VI.1. Схема процесса производства поливинилацетата непрерывным способом:

1, 2 — полимеризаторы; 3, 5, 7 — теплообменники; 4 — колонна; 6 — испаритель.

ми двухъярусными мешалками, рубашками для обогрева и охлаждения, обратными холодильниками для возврата испаряющегося мономера и растворителя.

Технологический процесс получения поливинилацетата (рис. VI.1) состоит из стадий приготовления раствора инициатора, полимеризации винилацетата и отгонки непрореагировавшего винилацетата.

Винилацетат непрерывно поступает в первый полимеризатор 1, в который подается также инициатор — раствор динитрила азобисизомаляной кислоты в метаноле.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в реактор:

Винилацетат, % (об.)	95	Динитрил азобисизома-	
Метанол, % (об.)	5	ляной кислоты, масс. ч.	0,30

Полимеризацию проводят при 65—68 °С в течение 4 ч. Конверсия мономера в полимер составляет 35%.

Затем реакционная смесь поступает во второй полимеризатор 2, куда непрерывно загружают метанол и раствор инициатора в метаноле. Содержание метанола в полимеризате доводят до 25—30% (об.) и инициатора до 0,065—0,075 масс. ч. в пересчете на винилацетат. Полимеризацию проводят при 68—70 °С в течение 4—5 ч. Конверсия мономера составляет 60—65%.

Раствор поливинилацетата в метаноле из второго полимеризатора направляют в ректификационную колонну 4 для отгонки винилацетата. Полимеризат перед поступлением в колонну разбавляют метанолом. Винилацетат отгоняют подачей метанола в испаритель 6. Пары винилацетата, метанола и ацетальдегида через конденсатор 7 направляют на регенерацию. Раствор по-

ливинилацетата в метаноле, содержащий 25% полимера, собирается в приемнике.

Выделение мономера и концентрирование метанола проводят на одном трехколонном агрегате. Винацетат после очистки возвращают в цикл. Метанол после экстрактивной ректификации и дополнительной очистки используется для разбавления поливинилацетатного лака.

При получении твердого поливинилацетата из раствора после удаления растворителя и остаточного мономера расплавленный полимер выдавливают шнеком или сжатым воздухом через щель. Выходящую ленту охлаждают и нарезают на полоски, из которых затем получают гранулы или порошок.

Производство эмульсионного поливинилацетата

Эмульсионную полимеризацию винацетата проводят в водной среде в присутствии водорастворимых инициаторов: пероксида водорода, иногда персульфата калия и натрия. Эмульгатором служат различные мыла, соли жирных сульфокислот, а при получении водных дисперсий — поливиниловый спирт. Для поддержания определенного рН среды вводят буферные соединения — бикарбонат натрия, муравьиную кислоту и др. Качество эмульсий зависит от применяемых компонентов и метода их получения. Эмульсии выпускают двух типов: мелкодисперсные

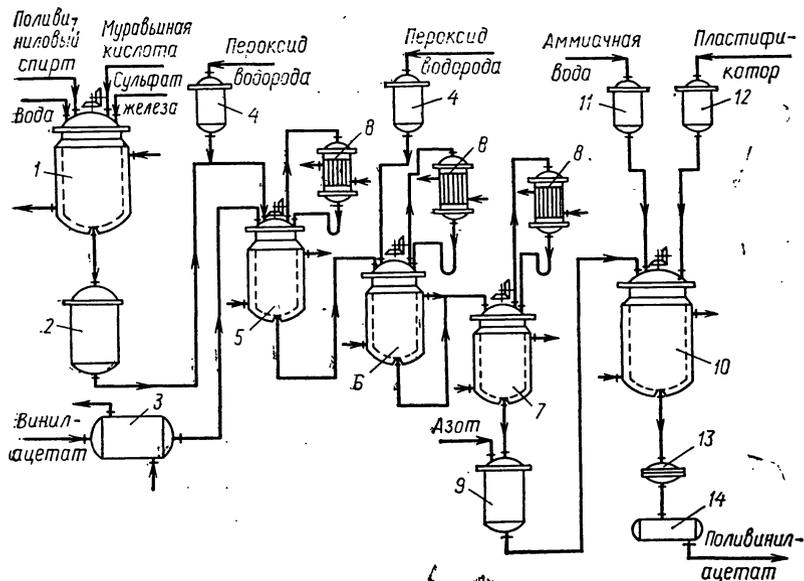


Рис. VI.2. Схема процесса производства поливинилацетатной дисперсии непрерывным способом:

1 — аппарат для приготовления водной фазы; 2, 3 — емкости; 4, 11, 12 — мерники; 5, 6, 7 — полимеризаторы; 8 — холодильник; 9 — промежуточная емкость; 10 — стандартизатор; 13 — фильтр; 14 — сборник дисперсии.

(латексные) с частицами размером от 0,05 до 0,5 мкм и крупнодисперсные (дисперсные) с частицами размером от 0,5 до 10 мкм. В технике более широко применяются крупнодисперсные эмульсии поливинилацетата. Они обладают значительно большей стойкостью к действию коагулирующих агентов и охлаждению.

Поливинилацетатные эмульсии можно получать как периодическим, так и непрерывным методом.

Непрерывный способ. В Советском Союзе разработан непрерывный способ эмульсионной полимеризации винилацетата. Полимеризацию осуществляют в водной среде в присутствии инициатора и защитного коллоида. Для регенерации свободных радикалов применяют окислительно-восстановительную систему, состоящую из пероксида водорода и соли двухвалентного железа $FeSO_4$.

Технологический процесс получения поливинилацетата состоит из стадий приготовления водной фазы, полимеризации винилацетата, нейтрализации и пластификации дисперсии.

Водную фазу готовят в аппарате 1 (рис. VI.2), снабженном рамной мешалкой и рубашкой для обогрева. В аппарат загружают водный раствор поливинилового спирта, обессоленную воду и муравьиную кислоту до получения pH, равного 2,8—3,2. Затем при перемешивании добавляют водный раствор сульфата железа.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в аппарат 1 (в масс. ч.):

Вода дистиллированная	80,0
Поливиниловый спирт, 100%-ный	7—7,5
Муравьиная кислота, 90%-ная	0,14—0,34
Сульфат железа 95%-ный	0,0005—0,0014

После перемешивания определяют содержание сухого осадка, который должен находиться в пределах 6,8—7,5% в зависимости от вязкости исходного поливинилового спирта. Полученную водную фазу выгружают в промежуточную емкость 2.

Полимеризацию винилацетата проводят в агрегате непрерывного действия, состоящем из трех полимеризаторов 5, 6 и 7, снабженных мешалками, рубашками для обогрева и охлаждения и обратными холодильниками 8.

В полимеризатор 5 из емкости 3 непрерывно подают винилацетат, нагретый до 20—30 °С, и водную фазу из аппарата 2, нагретую до 45—50 °С. Пероксид водорода поступает в линию подачи водной фазы из мерника 4.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в полимеризаторы (в масс. ч.):

Винилацетат	100
Водная фаза	88
Пероксид водорода, 30%-ный	1,0—3,0

Реакционная масса самотеком проходит последовательно через все три полимеризатора. При этом степень конверсии мономера постоянно повышается и на выходе из полимеризатора 7 она достигает 99%.

Температура в полимеризаторе 5 составляет 80—85 °С, в полимеризаторе 6 — 70—75 °С и в последнем полимеризаторе — 65—70 °С.

Заданная температура поддерживается путем охлаждения и нагревания полимеризаторов через рубашки и конденсации паров азеотропной смеси винилацетат — вода в холодильниках 8. Для предотвращения получения дис-

персии с повышенным содержанием мономера предусмотрена подача дополнительного количества пероксида водорода в полимеризатор 6.

Поливинилацетатная дисперсия из полимеризатора 7 самотеком поступает в промежуточную емкость 9, откуда под давлением азота перекачивается в стандартизатор 10, в котором при 20—30 °С и перемешивании проводят ускоренные дисперсии. Здесь же ее нейтрализуют 20—25%-ным водным раствором аммиака до pH=4,5—5,5 и пластифицируют дибутилфталатом при интенсивном перемешивании. Для повышения качества дисперсии в некоторых случаях ее подвергают вакуумотгонке для удаления остаточного мономера (винилацетата). Готовая дисперсия через фильтр 13 передается в приемник 14.

Водная дисперсия поливинилацетата должна содержать 48—52% твердой фазы и не более 0,5% мономера, иметь кислотное число не более 2, плотность 1020—1030 кг/м³ и вязкость при 20 °С, равную 0,05—0,5 Па·с. В пластифицированной дисперсии содержание пластификатора должно составлять 5—35%, сухого вещества — не менее 50%, мономера — не более 0,8% при pH 4,0—5,5.

Характерной особенностью поливинилацетатных эмульсий (латексов и дисперсий) является невысокая вязкость при относительно большом содержании полимера. Они применяются для нанесения различных покрытий, изготовления водных красок, для пропитки бумаги, тканей, изготовления искусственной кожи, мастик для полов и т. д.

Производство суспензионного и блочного поливинилацетата

Суспензионная полимеризация винилацетата осуществляется периодическим способом в водной среде в присутствии инициаторов, растворимых в мономере. В качестве инициаторов применяют пероксид бензоила, динитрил азобисизомаасляной кислоты, пероксид ацетила и др. Для стабилизации водной суспензии используют поливиниловый спирт, метилцеллюлозу и другие растворимые в воде вещества.

По одному из вариантов полимеризацию винилацетата проводят в эмалированном реакторе с мешалкой, обратным холодильником, системой обогрева и охлаждения. В реактор загружают воду и раствор стабилизатора, из смесителя подают винилацетат с растворенным в нем инициатором. Реакционную смесь нагревают до 70 °С, затем температуру повышают до 90—95 °С, и при этой температуре выдерживают в течение 30 мин. Продолжительность полимеризации 2—3 ч.

Нормы загрузки компонентов в реактор (в масс.ч.) приведены ниже:

Винилацетат	100	Стабилизатор суспен-	
Вода обессоленная	100—120	зии	0,1—0,2
Пероксид бензоила	0,5—1,0		

По окончании процесса реакционную смесь постепенно охлаждают до 25 °С. Затем суспензию* сливают отдельными пор-

* В технике поливинилацетатные дисперсии часто называют эмульсиями.

циями в центрифугу, фильтруют и промывают гранулы полимера водой. После этого полимер направляют на сушку. Сушка полимера проводится при 60—70 °С в сушилке с циркуляцией воздуха.

В промышленности гранульный, или бисерный, поливинилацетат выпускается различных марок в зависимости от вязкости его растворов. Он применяется для изготовления лаков, клеящих составов и для других целей.

При полимеризации винилацетата в блоке, или массе, в качестве инициатора применяют пероксид бензоила. Полимеризацию проводят при 75—95 °С в среде азота.

Способ полимеризации винилацетата в блоке не нашел широкого применения из-за большой продолжительности процесса.

Свойства и применение поливинилацетата

Поливинилацетат представляет собой прозрачный полимер плотностью 1180—1190 кг/м³ без запаха и цвета. Полимер нетоксичен. Его молекулярная масса колеблется от 10 000 до 1 600 000 в зависимости от способа и условий полимеризации. Поливинилацетат имеет аморфную структуру. Теплостойкость по Вика составляет 37—38 °С, температура стеклования 28 °С.

Поливинилацетат стоек к действию света при повышенной температуре (до 100 °С) и к температурным воздействиям. При 120 °С развивается необратимое пластическое течение. При нагревании до 170 °С происходит деструкция поливинилацетата, сопровождающаяся выделением уксусной кислоты и образованием двойных связей в основной цепи. При этом под действием температуры и кислорода воздуха происходит сшивание макромолекул с образованием нерастворимого полимера.

Поливинилацетат как полярный полимер немного набухает в воде, разрушается под действием сильных кислот и щелочей. В присутствии водных растворов кислот и щелочей при нагревании он легко гидролизуется в поливиниловый спирт. Поливинилацетат хорошо растворяется во многих органических растворителях, хорошо совмещается с пластификаторами, с эфирами целлюлозы, с хлорированным каучуком, а также с некоторыми полиэфирами и фенолоформальдегидными олигомерами. Модификация поливинилацетата повышает его водостойкость и поверхностную твердость. Поливинилацетат обладает хорошими адгезионными свойствами. При введении пластификаторов в большинстве случаев адгезионные свойства улучшаются.

Твердый поливинилацетат весьма ограниченно применяется для изготовления изделий из-за ползучести, невысокой твердости, низких теплостойкости и морозостойкости, недостаточной водо- и химической стойкости. Введение наполнителей повышает теплостойкость поливинилацетата. В наполненном виде он применяется для изготовления галантерейных изделий.

Поливинилацетат широко применяется в производстве лаков, красок и клеев. Он используется также для поверхностной обработки кожи, бумаги, ткани, в производстве искусственной кожи, в качестве добавки к цементу и т. д. Для склеивания и пропитки употребляют растворы полимера в летучих растворителях (лаки) и водные эмульсии (латексы и дисперсии). В результате испарения растворителей или воды и слипания частиц полимера образуется пленка.

Лаки применяются для получения покрытий на поверхностях (в качестве защитных и декоративных пленок) в различных областях техники.

Для повышения водостойкости эмульсий в них добавляют пластификаторы, обладающие повышенной водостойкостью. Кроме того, эмульсии получают из сополимеров винилацетата с другими мономерами: винилхлоридом, эфирами акриловой, метакриловой и маленовой кислот или с высшими сложными виниловыми эфирами.

Широкое применение нашли сополимеры винилацетата с другими мономерами (винилхлоридом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и др.), которые описаны в соответствующих разделах книги.

ПОЛИМЕРЫ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Полимеры простых виниловых эфиров получают полимеризацией простых эфиров общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$, где R — алкильный или арильный радикалы.

Простые виниловые эфиры впервые были синтезированы А. М. Бутлеровым в 1870 г. Позднее эти эфиры были получены также Эльтековым. В 1887—1888 гг. А. Е. Фаворским была открыта реакция присоединения к ацетиленовым углеводородам спиртов в присутствии едкого кали. В дальнейшем эта реакция была использована для разработки общего метода получения простых виниловых эфиров.

В настоящее время простые виниловые эфиры получают в основном из ацетилена и спиртов по реакции Фаворского, называемой реакцией винилирования.

Получение простых виниловых эфиров

Простые виниловые эфиры (винилалкиловые) получают взаимодействием ацетилена со спиртами в присутствии едкого кали, BF_3 или HgO при 120—180 °С под давлением выше атмосферного. Винилирование спиртов C_1 — C_4 проводят при давлении 1,96—2,94 МПа, так как температуры кипения этих спиртов и образующихся простых виниловых эфиров ниже оптимальной температуры процесса.

Процесс проводят в автоклаве, главным образом в жидкой фазе, периодическим или непрерывным способом. Для разбавления ацетилена применяют пары спиртов и образующихся виниловых эфиров.

По непрерывному способу винил-*n*-бутиловый эфир получают в стальном реакторе, заполненном кольцами Рашига и соединенном с холодильником и

приемником. В реактор загружают перегнанный *n*-бутиловый спирт и катализатор — едкое кали. Реакционную смесь нагревают и создают давление 0,37—0,41 МПа. Затем в реактор непрерывно подают ацетилен в таком количестве, чтобы поддерживалось это давление. Пары образовавшегося эфира-сырца вместе с парами спирта и непрореагировавшего ацетилена поступают на разделение и очистку. Полученный винил-*n*-бутиловый эфир с чистотой не менее 92% подвергается дополнительной очистке для получения 98%-ного продукта, который направляется на полимеризацию.

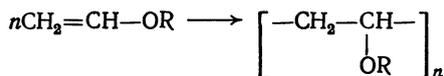
Виниловые эфиры высших спиртов получают при атмосферном давлении барботированием ацетилена, разбавленного азотом в соотношении 2 : 1, через жидкость (спирт), которую предварительно нагревают в реакторе до оптимальной температуры. В качестве катализатора применяют спиртовой раствор едкого кали или алкоголяты калия или натрия. Содержание ацетилена в системе должно превышать содержание поглощаемого ацетилена не менее чем в 2 раза. Теплота реакции отводится за счет испарения образующегося винилового эфира и некоторого количества спирта. Полученный простой виниловый эфир отделяют от спирта дистилляцией. Выход винилового эфира составляет 90—95% от теоретического в пересчете на ацетилен.

Простые виниловые эфиры можно получать также газофазным способом путем пропуска смеси паров спирта и ацетилена через контактный аппарат над катализатором при температуре около 400 °С. В качестве катализатора применяют активированный уголь, пропитанный фосфорной кислотой, или нанесенные на уголь цинковые и кадмиевые соли органических кислот.

Простые виниловые эфиры, используемые для полимеризации, подвергают тщательной очистке. Они не должны содержать растворенный ацетилен, спирты, альдегиды, ацетали, воду и другие полярные примеси, которые снижают активность катализатора. Для предотвращения полимеризации простых виниловых эфиров при хранении их ингибируют едким кали, триэтаноламином и другими веществами, которые перед полимеризацией удаляют промывкой водой или перегонкой.

Производство полимеров простых виниловых эфиров

Простые виниловые эфиры полимеризуются с образованием жидких (вязких) или твердых полимерных продуктов. В отличие от сложных виниловых эфиров простые виниловые эфиры полимеризуются по ионному механизму. Реакция полимеризации протекает по уравнению



где R — алкильный или арильный радикал.

В качестве катализаторов применяют хлориды и фториды металлов: SnCl₂, SnCl₄, FeCl₃, BF₃, AlCl₃, смесь SnCl₂ и BF₃ и минеральные кислоты. Эти соединения легко образуют комплексы, которые катализируют полимеризацию.

По способности вступать в реакцию полимеризации и по свойствам полученных из них полимеров простые виниловые эфиры можно разделить на две группы. К первой группе относятся виниловые эфиры одноатомных спиртов. Наиболее распространенными из них являются: винилизопропиловый, винилизобутиловый, винилметилвый, винилэтиловый и винил-*n*-бутиловый. Во вторую группу входят: виниловые эфиры двух-, трех- и многоатомных спиртов. Наибольшее распространение по-

лучили дивинилгликолевый и тривинилгликолевый эфиры. Мономеры первой группы полимеризуются при комнатной, повышенной или пониженной температурах. При комнатной и повышенной температуре образуются жидкие легкоподвижные и вязкие вещества. При понижении температуры повышается молекулярная масса полимера. При температуре -10°C и ниже получают твердые каучукоподобные полимеры. Винилэтиловый, винилизопропиловый и винилизобутиловый эфиры при $0-25^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализаторов средней активности образуют твердые полимеры. Винилизобутиловый эфир, разбавленный жидким пропаном, при обработке трифторидом бора образует высокомолекулярные каучукоподобные полимеры. Мономеры второй группы полимеризуются при комнатной и повышенной температурах с образованием твердых и хрупких, труднорастворимых и нерастворимых полимеров.

Молекулярная масса полимеров простых виниловых эфиров определяется природой катализатора, его концентрацией и температурой реакции.

В промышленности полимеры простых виниловых эфиров получают периодическим способом путем полимеризации в растворе. Процесс проводят в аппарате, снабженном мешалкой, рубашкой для обогрева и охлаждения и обратным холодильником. Температура полимеризации 20°C . При полимеризации винил-*n*-бутилового эфира катализатором чаще всего служит хлорид железа, растворенный в этиловом или *n*-бутиловом спирте ($0,03-0,15\%$ от массы мономера). При завершении реакции от полимера отмывают катализатор и затем сушат. Полимер выпускают в виде порошка или гранул.

Иногда полимеризацию простых виниловых эфиров проводят в массе при 0°C и выше. При полимеризации в массе при низких температурах (до -80°C) получают стереорегулярные полимеры.

Полимеры простых виниловых эфиров выпускаются как в виде концентрированных растворов в органических растворителях (толуоле или смеси ароматических, парафиновых и нефтяных углеводородов), так и в виде стабилизированных твердых продуктов.

Свойства и применение полимеров простых виниловых эфиров

Поливиниловые эфиры представляют собой полимерные вещества от жидких до твердых продуктов.

Поливинилалкиловые эфиры хорошо растворяются во всех обычных органических растворителях, за исключением этанола, а поливинилметилвый эфир растворяется даже в холодной воде. Они стойки к действию водных растворов кислот и щелочей.

Полимеры виниловых эфиров одноатомных спиртов обладают высокой адгезией к стеклу, металлу, дереву, ткани и к дру-

гим материалам. Они используются в лакокрасочной промышленности, для обработки и пропитки тканей, в производстве искусственной кожи, для приготовления различных клеящих материалов, пластифицирующих добавок, для понижения температуры стеклования полимеров, в качестве загустителей и для других целей. Поливинилбутиловый эфир под названием «бальзам Шостаковского» применяется в медицине для лечения ожогов.

Виниловые эфиры, особенно с длинными алкильными радикалами, применяют для внутренней пластификации других полимеров. Наибольшее распространение получили сополимеры простых виниловых эфиров с акрилонитрилом, винилхлоридом, винилиденхлоридом, винилацетатом, малеиновым ангидридом и его производными, а также с другими мономерами.

Сополимеры виниловых эфиров с малеиновой и фумаровой кислотами и некоторыми их производными широко используют в качестве присадок к лакам, импрегнирующих агентов и электроизоляционных материалов.

Сополимеры виниловых эфиров с метилметакрилатом можно применять в качестве прослоек при изготовлении бесшкворного стекла.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРОВ СЛОЖНЫХ И ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При получении винилацетата и при его полимеризации необходимо строго соблюдать правила техники безопасности. Исходные продукты: ацетилен, этилен, винилацетат и растворители — являются легкогорючими веществами. Их смеси с воздухом взрывоопасны. Температура вспышки на воздухе от -5 до -8 °С, температура самовоспламенения 380 °С. Область воспламенения для винилацетата 1,1% (об.) и выше. Винилацетат обладает наркотическим и общетоксическим действием, раздражает глаза и верхние дыхательные пути; предельно допустимые концентрации в воздухе $10 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

Из других продуктов представляют опасность: пероксид бензоила, способный в сухом виде взрываться от ударов, при нагревании и соприкосновении с серной кислотой; винилметилловый и винилэтиловый эфиры, которые легко воспламеняются и пары которых в смеси с воздухом взрывоопасны в широком интервале концентраций. Эти продукты в жидком виде следует транспортировать в герметичной таре. Электрооборудование должно иметь взрывобезопасное исполнение. Коммуникации и аппаратура, на которых может образовываться статическое электричество, подлежат заземлению.

Выбросы вентиляции и сточные воды должны подвергаться очистке.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. 2-е изд. М., Химия, 1976. 108 с.
- Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. 3-е изд. М., Химия, 1971. 615 с.
- Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. 2-е изд. М.—Л., Химия, 1966. 768 с. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 366 с.
- Розеноберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983. 252 с.

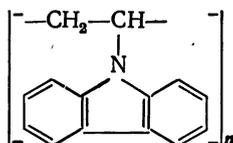
Глава VII.

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНА СО СЛОЖНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

К полимерам на основе производных этилена со сложными заместителями относятся поливинилкарбазол, поливинилпиридины, кумароно-инденовые полимеры и др.

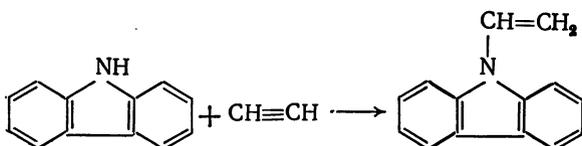
ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛ

Поливинилкарбазол



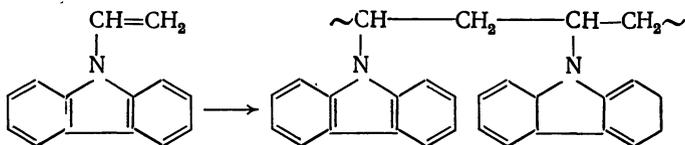
впервые был получен в 1937 г. из N-винилкарбазола. Мономер представляет собой бесцветное кристаллическое вещество плотностью 1090 кг/м³, с темп. пл. 65 °С и темп. кип. 140—150 °С; на свету темнеет. Он не растворяется в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях: спирте, ацетоне, диоксане, пентане, гексане и в хлорированных углеводородах. Легко присоединяет водород, сероводород и меркаптаны.

В технике N-винилкарбазол получают из карбазола (добензопиррола), выделяемого из антраценовой фракции каменноугольного дегтя, и ацетилена. Реакцию проводят в среде органического растворителя — гексагидроксилола или диметилциклогексана в присутствии катализатора — едкого кали и оксида цинка:



Процесс проводят в автоклаве при 180—260 °С под давлением 0,98—1,96 МПа в течение 4—5 ч.

N-Винилкарбазол легко полимеризуется в присутствии различных инициаторов и катализаторов, а также при нагревании, особенно в присутствии поверхностно-активных веществ. Реакция протекает по радикальному механизму в присутствии инициаторов или по ионному механизму в присутствии оксидных катализаторов:



Полимеризацию N-винилкарбазола можно проводить эмульсионным и суспензионным способами, в блоке (в массе) и в растворе.

Производство поливинилкарбазола

В промышленности поли-N-винилкарбазол обычно получают в водно-эмульсионной среде в стальном автоклаве, снабженном паровой рубашкой, мешалкой и перегородками для лучшего перемешивания. Процесс проводят под давлением 1,76 МПа.

Нормы загрузки компонентов в автоклав (в масс. ч.) приведены ниже:

N-Винилкарбазол	100	Бихромат калия	1,9
Едкий натр, 50%-ный	14,9	Вода	200

Реакционную смесь нагревают в течение 3 ч при перемешивании, повышая температуру от 20 до 180 °С к концу процесса. После окончания полимеризации добавляют 0,4% эмульгатора — натриевой соли бутилнафталинсульфокислоты (некаля). Затем реакционную смесь охлаждают. Полимер отделяют от жидкой фазы фильтрованием или центрифугированием. Полученный поливинилкарбазол измельчают на вальцах, фильтруют и промывают. Для удаления остатков мономера продукт обрабатывают метанолом и водой, затем сушат при 40—45 °С. Полимер выпускается в виде гранул.

Свойства и применение поливинилкарбазола

Поливинилкарбазол представляет собой белый полимер плотностью 1200 кг/м³. Его теплостойкость по Мартенсу равна 150 °С, температура разложения превышает 300 °С. Полимер характеризуется способностью макромолекул к ориентации, особенно в прессованных материалах. Растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Поливинилкарбазол обладает высокой химической стойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами.

Высокая температура размягчения затрудняет переработку поливинилкарбазола в изделия методом литья под давлением, поэтому обычно его перерабатывают прессованием или экстру-

зией. Поливинилкарбазол используется в небольших количествах как изоляционный материал в высокочастотных приборах и машинах электротехнической промышленности. По стойкости к высоким температурам и как электроизоляционный материал он превосходит полистирол. В химической промышленности поливинилкарбазол применяют для производства деталей химической аппаратуры, стойких к действию агрессивных сред при температурах до 120 °С. Пленки поливинилкарбазола широко применяются в электротехнике при производстве конденсаторов, деталей телевизионных, радиолокационных и других установок, эксплуатируемых при повышенной температуре и высоких частотах.

В настоящее время наибольшее распространение получили сополимеры N-винилкарбазола с другими мономерами.

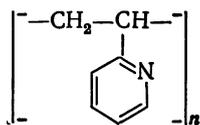
Практический интерес представляют сополимеры N-винилкарбазола со стиролом или с акрилонитрилом, которые обладают большими пластичностью и светостойкостью, чем гомополимер. Они устойчивы к действию кипящей воды. Сополимер N-винилкарбазола со стиролом (15% стирола) имеет теплостойкость по Мартенсу 125 °С. В основном он обладает теми же свойствами, что и поливинилкарбазол, но температура плавления его ниже, поэтому сополимер легче перерабатывается в изделия. Сополимеры N-винилкарбазола с фторированными стиrolами (*n*-фторстиролом, 3,4-дифторстиролом и др.) обладают повышенной по сравнению с полистиролом теплостойкостью. Сополимеры применяются для изготовления деталей электроизоляционного назначения, стойких к действию воды, кислот и щелочей при комнатной и повышенной температурах (выше 100 °С).

Сополимеры винилкарбазола с акрилонитрилом широко применяются для изготовления различных деталей машин и других изделий.

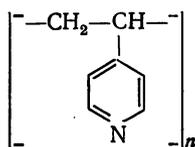
Сополимеры N-винилкарбазола с изобутиленом и этиленом обладают каучукоподобными свойствами. Получены также сополимеры N-винилкарбазола с винилхлоридом и метилметакрилатом, винилпирролидоном и винилпиридином, с простыми и сложными виниловыми эфирами и др.

ПОЛИВИНИЛПИРИДИНЫ

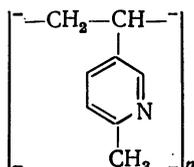
Наибольшее практическое значение имеют поли-2-винилпиридин (I), поли-4-винилпиридин (II) и поли-2-метил-5-винилпиридин (III):



I



II



III

Они представляют собой твердые продукты аморфной или кристаллической структуры. В отличие от N-виниламинов винильная группа винилпиридинов присоединена к атому углерода, а не азота.

2- и 4-Винилпиридины получают конденсацией соответствующих метилпиридинов с формальдегидом при температуре 50—100 °С при атмосферном или повышенном давлении; одновременно образуются ди- и тригидроксиметильные продукты конденсации. Полученные 2- и 4-пиридинэтанолы дегидратируют до соответствующих винилпиридинов.

2-Метил-5-винилпиридин синтезируют дегидрированием соответствующего этильного производного в присутствии, например, оксидов Cr, Al, Th, Mo, нанесенных на различные носители.

Винилпиридины — бесцветные или желтоватые жидкости с острым характерным запахом пиридина. Они растворяются в большинстве органических растворителей, слабо растворяются в воде. При комнатной температуре они самопроизвольно полимеризуются, поэтому их хранят в присутствии ингибиторов (гидрохинона и др.). По этой же причине винилпиридины перегоняют в вакууме в присутствии ингибиторов.

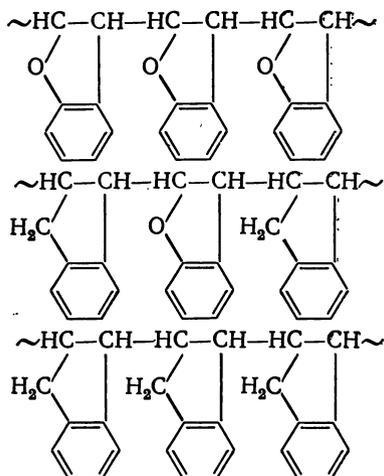
В технике поливинилпиридины получают радикальной или анионной полимеризацией соответствующих винилпиридинов. Радикальную полимеризацию проводят в массе, растворе, эмульсии или суспензии в присутствии пероксида бензоила, динитрила азобисизомасляной кислоты и других инициаторов при 50—80 °С, а также в отсутствие инициаторов при более высокой температуре. При этом образуются аморфные полимеры. При анионной полимеризации винилпиридинов на комплексных катализаторах типа литий-N-карбазол или литийдифениламид также образуются аморфные полимеры, а в присутствии амида натрия — кристаллический поли-2-винилпиридин.

Твердый аморфный поли-2-винилпиридин, полученный в массе или эмульсии, напоминает полистирол. Он окрашен в желтоватый или красный цвет, набухает в воде. Применяется для обработки текстильных материалов. Поли-4-винилпиридин имеет более высокую температуру плавления и хуже растворяется в органических растворителях, чем поли-2-винилпиридин.

Поливинилпиридины по многим физическим свойствам аналогичны полистиролу, но размягчаются при более высокой температуре. Молекулярная масса поливинилпиридинов, полученных радикальной полимеризацией, может достигать 100 000—400 000. Поливинилпиридины растворимы в ацетоне, метиловом спирте, хлороформе и других органических растворителях, а также в разбавленных кислотах. По химическим свойствам они отличаются от полистирола, так как содержат основной атом азота в ядре. Широко используются для получения полиэлектролитов (в особенности поли-2-метил-5-винилпиридин).

Винилпиридины легко сополимеризуются по радикальному механизму с акриловой кислотой и ее производными, стиролом,

индена в сольвент-нафте:



На практике выделение кумарона и индена из каменноугольной смолы в чистом виде является трудоемкой и дорогостоящей операцией, поэтому полимеризации подвергают непосредственно продукты перегонки каменноугольного дегтя — фракцию сольвент-нафты, богатую кумароном и инденом. Обычно отбирают фракции с т. кип. 150—180 °С или 160—190 °С, содержащие около 30% кумарона и индена, причем содержание индена выше, чем кумарона. Кроме того, в этих фракциях содержатся дициклопентадиен, стирол и его гомологи, а также замещенные производные кумарона и индена. Ввиду близости точек кипения этих соединений их обычно не разделяют, а полимеризуют вместе. При полимеризации кумарона и индена растворителями служат предельные соединения входящие в состав фракции сольвент-нафты.

Производство кумароно-инденовых полимеров

Технологический процесс получения кумароно-инденовых полимеров состоит из стадий очистки сольвент-нафты, удаления воды и других нежелательных примесей, полимеризации, отделения катализатора (серной кислоты) и кислых смолистых веществ, нейтрализации масла, промывки масла, содержащего смолу, и отгонки масла.

Для получения полимеров пригодны фракции сольвент-нафты, содержащие 30% смолообразующих компонентов, хотя иногда применяют фракции, содержащие 80—90% смолообразующих веществ. Поэтому в большинстве случаев продукт первичной перегонки каменноугольной смолы содержит большое количество примесей. Очистка сольвент-нафты заключается в ее многократной перегонке в колонных аппаратах. После перегон-

ки продукт очищают от нафталина вымораживанием и прессованием, от фенолов — промыванием раствором едкого натра, от пиридина и его гомологов — экстракцией разбавленной серной кислотой и т. д. Затем сольвент-нафта подвергается предварительной обработке серной кислотой (плотность 1530 кг/м^3) для удаления воды и некоторых легко полимеризующихся углеводородов. После этого сольвент-нафта поступает на полимеризацию.

Полимеризацию проводят в аппарате с мешалкой и системой охлаждения при пониженной температуре (от 0 до 15°C). Катализатором служит концентрированная серная кислота (плотность 1840 кг/м^3), применяемая в количестве 0,2—1% (об.). Продолжительность процесса зависит от температуры, содержания катализатора и интенсивности перемешивания (примерно от нескольких минут до 1 ч). Контроль полимеризации осуществляется по плотности масла. Прекращение увеличения плотности является показателем завершения полимеризации.

По окончании полимеризации тяжелую кислую смолу (около 2% от первоначально взятого количества сольвент-нафты) отделяют отстаиванием. Смола состоит главным образом из кислого отстоя и сульфосоединений с незначительной примесью сольвент-нафты. После удаления кислого отстоя смолу нейтрализуют водным раствором каустической соды и промывают водой в аппарате с мешалкой или при перемешивании сжатым воздухом. Для уменьшения потерь смолы при промывке вследствие образования эмульсии в воду добавляют около 3% хлорида натрия или других электролитов. После промывки сольвент-нафту отгоняют под вакуумом. Кумароно-инденовая смола получается в виде остатка от перегонки. Отгонку ведут до тех пор, пока температура плавления кубового остатка не достигнет определенного значения. После этого смолу переливают в контейнеры или охлаждают и дробят на куски на вальцах или дробильных машинах.

Свойства и применение кумароно-инденовых полимеров

В зависимости от глубины полимеризации, степени очистки исходного сырья, содержания кумарона и индена цвет полимера изменяется от лимонно-желтого до темно-коричневого. Молекулярная масса даже высокоплавких смол невелика и колеблется от 1000 до 3000.

Кумароно-инденовые смолы имеют различную температуру размягчения: каучукоподобные $50\text{—}65^\circ\text{C}$, средней мягкости $65\text{—}85^\circ\text{C}$, каучукоподобные марки Н $85\text{—}100^\circ\text{C}$, средней твердости: $100\text{—}135^\circ\text{C}$ и лаковые $135\text{—}150^\circ\text{C}$.

Кумароно-инденовые смолы хорошо растворяются в бензоле, толуоле, скипидаре, ацетоне, в различных ацетатах и других эфирах, в хлорированных углеводородах, в растительных и жи-

животных маслах, малорастворимы в спиртах. С повышением температуры плавления полимеров растворимость их уменьшается. При температурах выше 275 °С они темнеют, а при 300 °С начинают частично разлагаться.

Кумароно-инденовые смолы применяют в производстве масляных и спиртовых лаков, водонепроницаемых цементов и покрытий, улучшенных типографских красок, в качестве мягчителей для резиновых смесей, в производстве линолеума, сургуча, клеящих и пропитывающих составов для ткани и бумаги.

При комбинировании кумароно-инденовых смол с фенолоальдегидными олигомерами или при их модификации различными полимерами из них можно получать формовочные композиции и другие пластические массы с хорошими свойствами.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРОВ СЛОЖНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНА И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

N-Винилкарбазол и 2-винилпиридин в газообразном или в парообразном состоянии с кислородом воздуха образуют взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения смеси винилпиридина с воздухом составляют 1,8—12,4% (об.).

Винилпиридины имеют неприятный запах, раздражают слизистые оболочки органов дыхания и глаз. N-Винилкарбазол при попадании на кожу вызывает дерматит, при определенных условиях обладает канцерогенным действием. Поэтому при работе с этими веществами необходимо предусматривать местные отсосы и хорошую вентиляцию в производственных помещениях. Предельно допустимая концентрация винилпиридинов в воздухе не должна превышать $2 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

Исходные продукты (сольвент-нафта) для получения кумароно-инденовых смол являются горючими и взрывоопасными веществами.

Для защиты окружающей среды вентиляционные выбросы и сточные воды подлежат очистке в специальных сооружениях.

ЛИТЕРАТУРА

- Брацыхин Е. А.* Технология пластических масс. 2-е изд. М. — Л., Химия, 1974. 350 с.
- Лосев И. П., Тростянская Е. Б.* Химия синтетических полимеров. 3-е изд. М., Химия, 1971. 615 с.
- Стрейхеев А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л.* Основы химии высокомолекулярных соединений. 2-е изд. М., Химия, 1966. 515 с.
- Николаев А. Ф.* Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 366 с.

Глава VIII.

ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

К простым полиэфирам относятся соединения, содержащие в основной цепи простую эфирную связь. Наиболее важными представителями этого класса полимеров являются продукты полимеризации альдегидов и органических оксидов. В первую группу входит полиформальдегид (полиоксиметилен), полиацетальдегид, полиацетали и т. д. Во вторую — полимеры α -оксидов (эпоксидов, оксиранов) — полиэтиленоксиды, полипропиленоксиды, поли-2,6-диметилфениленоксид, а также β -оксидов (оксетанов) — поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан. Наиболее важным в техническом отношении продуктом этой группы является полиформальдегид, обладающий ценным комплексом свойств.

ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД

Краткий исторический очерк

Олигомеры формальдегида впервые были получены А. М. Бутлеровым еще в прошлом веке. Однако техническое значение полимеры формальдегида приобрели в середине 50-х годов, когда были созданы высокопроизводительные процессы производства высокомолекулярного полимера (молекулярная масса более 40 000). Позднее были разработаны методы сополимеризации формальдегида с диоксоланом, а также синтез полимера из его тримера — триоксана. К этому же времени относится разработка технологии получения пентапласта и полимерных оксидов олефинов.

Исходное сырье для получения полиформальдегида

Формальдегид — бесцветный газ с резким раздражающим запахом, т. пл. — 118 °С, т. кип. — 19,2 °С, хорошо растворим в воде, спиртах, умеренно растворим в бензоле, эфире, хлороформе. Формальдегид самопроизвольно полимеризуется при хранении, следы влаги, кислот, спиртов и других полярных соединений ускоряют этот процесс. Тщательно очищенный от этих примесей жидкий формальдегид или его раствор удается сохранять при —80 °С в течение нескольких суток. Поэтому формальдегид обычно используют в виде его водного раствора — формалина.

Формальдегид получают окислением метанола кислородом воздуха в присутствии катализатора — серебра, нанесенного на пемзу или смесей оксидов молибдена и железа. Образующаяся при этом парогазовая смесь содержит формальдегид, метанол, воду, водород, оксид углерода и другие газы, которые поглощаются водой. Раствор содержит до 40% (масс.) формальдегида, 4—12% метанола, муравьиную кислоту. Метанол стабилизирует этот раствор, препятствуя образованию полимергидратов. При использовании в

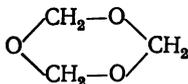
качестве катализатора оксидов железа и молибдена получается почти безметанольный формальдегид.

В водных растворах формальдегид находится в виде моно- и полимергидратов $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ и гемиформалья $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Доля свободного формальдегида в растворе чрезвычайно мала.

Формальдегид получают также пиролизом твердых низкомолекулярных полимеров формальдегида (параформа, α -полиоксиметилена, триоксана).

Триоксан

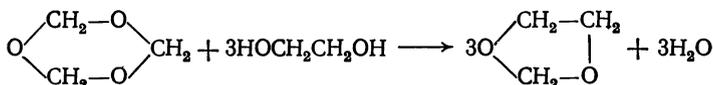
Полиформальдегид может быть получен непосредственно полимеризацией тримера формальдегида — триоксана



Триоксан представляет собой кристаллический продукт с т. пл. 61—62 °С, т. кип. 114—115 °С. Он стоек к действию щелочей, но гидролизуеться в присутствии минеральных кислот. При содержании в нем менее 1% воды спонтанно полимеризуется при плавлении и кристаллизации. Для получения триоксана технический формалин обезметаноливается при атмосферном давлении в ректификационной колонне. Концентрированный 50—55%-ный обезметанольный формалин нагревают до 100 °С и направляют в аппарат, в котором находится серная кислота или катиониты. Реакция протекает при температуре кипения смеси. Пары, содержащие до 14% триоксана, формальдегид и воду, направляют на ректификацию. Дистиллят при температуре 70 °С подается на экстракцию бензолом. Экстракт, содержащий 35% триоксана, поступает на ректификацию.

Диоксолан

Одним из продуктов, удобным для стабилизации полиформальдегида в качестве сополимеризующейся добавки, может быть диоксолан — жидкость с т. кип. 82,5 °С. Диоксолан получают из этиленгликоля и триоксана при 98—100 °С в присутствии серной кислоты:

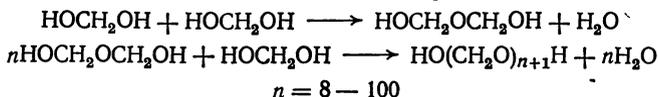


Азеотропная смесь диоксолан — вода поступает на высаливание 40%-ной щелочью. Отделяющийся при этом диоксолан-сырец после ректификации содержит до 0,03% влаги.

Низкомолекулярный (олигомерный) полиформальдегид

Параформ. Параформ представляет собой смесь полиоксиметиленгликолей с числом молекул 8—100, которая содержит 90—96% формальдегида (остальное вода). Основную часть составляет продукт со степенью поликонденсации 8—12.

Параформ получают упариванием концентрированных водных растворов формальдегида в вакууме до образования твердого кубового остатка. По мере удаления воды степень поликонденсации возрастает



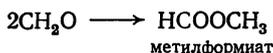
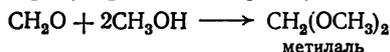
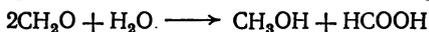
Полученный продукт размалывают и высушивают. Т. пл. параформа 120—150 °С (с разложением), степень кристалличности близка к 100%.

α-Полиоксиметилен. α-Полиоксиметилен представляет собой полимер формальдегида $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n \geq 100$), содержащий 99,3—99,7% формальдегида. Его получают из безметанольного 37%-ного формалина и концентрированной серной кислоты (10:1) при непрерывном охлаждении (0—10 °С) смеси. α-Полиоксиметилен плохо растворим в холодной воде и выпадает в осадок. Полиоксиметилен можно получать добавлением щелочи к концентрированному безметанольному формалину. Твердый продукт отмывают от катализатора водой и высушивают под вакуумом. Т. пл. полимера 170—180 °С (с разложением).

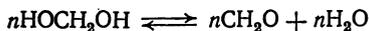
Высокомолекулярный полиформальдегид

Первая стадия синтеза высокомолекулярного продукта — получение формальдегида. Для получения формальдегида пригоден полиоксиметилен со степенью полимеризации свыше 1000. Исходным сырьем для его получения служит формальдегид высокой степени чистоты, содержащий не более 0,05% примесей (вода, муравьиная кислота, метанол), или триоксан. Особенно нежелательной примесью является вода, так как она служит агентом передачи цепи. Обезвоженный формальдегид получают термическим разложением низкомолекулярных полимеров формальдегида или парциальной конденсацией паров формальдегида и воды.

Пиролиз низкомолекулярных полимеров формальдегида проводят при 150—180 °С. При этом они почти полностью разлагаются на мономерный формальдегид, содержащий 0,5—1,0% воды и 0,05% муравьиной кислоты (по мере работы деструктора содержание муравьиной кислоты непрерывно возрастает). Формальдегид получается с высоким выходом. Основным недостатком процесса является протекание нежелательных побочных реакций:



В промышленности наибольшее значение приобрел метод получения формальдегида парциальной конденсацией безметанольного формальдегида. Метод основан на том, что в водных растворах формальдегид существует в форме метиленгликоля, а концентрация негидратированного продукта не превышает 0,1% даже в концентрированных растворах, и потому парциальное давление формальдегида над его водными растворами невелико. Однако при повышении температуры содержание свободного (негидратированного) формальдегида и его парциальное давление над раствором быстро увеличиваются. Поэтому при перегонке формалина в вакууме (при 50 °С) формальдегидом обогащается кубовый остаток, а при перегонке под давлением (при 150 °С) — дистиллят. При повышении температуры и давления равновесие смещается вправо:



При температурах выше 110 °С метиленгликоль полностью диссоциирует на формальдегид и воду. Если пары формальдегида и воды при температурах выше 100 °С подвергнуть быстрой парциальной (частичной) конденсации, то содержание формальдегида в конденсате будет ниже, а в несконденсированных парах выше, чем в исходной паровой смеси. Это объясняется тем, что скорость конденсации воды выше, чем скорость растворения формальдегида в конденсате (скорость взаимодействия формальдегида с конденсатом). Скорость растворения формальдегида в конденсате уменьшается с понижением температуры. Выход формальдегида пропорционален концентрации формалина. Поэтому в процессе используют концентрированный обезметанолен-

ный формалин. Из испарителя паровая фаза поступает в парциальный конденсатор 1-й ступени ($105-120^{\circ}\text{C}$), в котором происходит конденсация большей части воды и растворение в ней части формальдегида. Конденсат подается на выделение формальдегида. Обогащенная формальдегидом парогазовая смесь из газоотделителя проходит в конденсатор 2-й ступени, в котором происходит дополнительная конденсация воды (с растворением в ней части формальдегида). Газовая смесь, представляющая собой формальдегид с содержанием около 1,5% воды, поступает на тонкую очистку. Выход формальдегида составляет 25—30% в пересчете на формалин.

Тонкая очистка формальдегида осуществляется путем его полимеризации при низких температурах на твердой поверхности или парциальной конденсацией примесей в специальных растворителях. В качестве примесей в газобразном формальдегиде на стадии тонкой очистки присутствуют вода, метанол, муравьиная кислота, метилал, метилформиат. Трудность проведения этой операции обусловлена высокой реакционной способностью формальдегида и необходимостью глубокой очистки (до 0,05% общего содержания примесей).

Для очистки используют, например, стеклянные ловушки, охлаждаемые до -18°C . При контакте газа с охлажденной поверхностью примеси конденсируются на стекле, а формальдегид, связывая их, превращается в полиоксиметилэтиленгликоли (полимергидраты) с $n=10-12$. Однако технологическое осуществление процесса глубокой очистки формальдегида от примесей с помощью форполимеризации сильно затруднено ввиду сложности аппаратного оформления и недостаточной экономичности процесса, обусловленной получением больших количеств низкомолекулярного полиоксиметилэфира.

В настоящее время в промышленности для глубокой очистки формальдегида используют метод низкотемпературной сорбции примесей с применением жидких инертных сред (гемиформалей). Очистка с помощью гемиформала, например из циклогексанола осуществляется при противоточном движении гемиформала и формальдегида, разделение которых происходит в газоотделителях. После газоотделителя очищенный формальдегид поступает на полимеризацию.

Полимеризация формальдегида

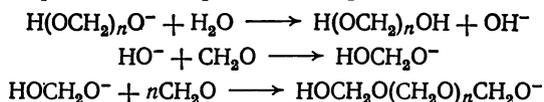
Формальдегид химически нестойк и спонтанно полимеризуется в присутствии полярных примесей, а также легко вступает в другие химические реакции. Это значительно затрудняет технологию и аппаратное оформление всего производственного процесса в целом.

Возможность деполимеризации конечного продукта диктует необходимость проведения процесса при относительно низкой температуре (ниже 100°C). Предельная температура полимеризации определяется парциальной концентрацией формальдегида.

Формальдегид может полимеризоваться под действием как электрофильных, так и нуклеофильных агентов. Так, полимеризация формальдегида могут вызывать амины, четвертичные аммониевые основания, органические соединения Р, As и Sb, металлалкилы, алюминий, оксид и гидроксид алюминия, BF_3 и другие кислоты Льюиса. Формальдегид настолько реакционноспособен, что полимеризуется в присутствии незначительных количеств воды.

Молекулярная масса полимера обратно пропорциональна концентрации воды, находящейся в реакционной системе, что

обусловлено протеканием реакции передачи цепи:



Аналогичное действие на процесс полимеризации оказывает метанол. Агентом передачи цепи является также муравьиная кислота, незначительные количества которой присутствуют в формальдегиде.

Реакция передачи цепи используется для регулирования молекулярной массы образующегося полимера. Для этой цели можно применять воду, алифатические спирты, карбоновые кислоты и другие соединения, что зависит от типа используемого катализатора.

Анионные катализаторы менее чувствительны к полярным примесям и позволяют получать продукт с высокой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением. Однако практическое значение имеет продукт со сравнительно небольшими молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \approx 2$ и $M_n = 30 \cdot 10^3 - 80 \cdot 10^3$). С повышением средней степени полимеризации увеличиваются прочность и эластичность полиформальдегида, однако текучесть расплава резко уменьшается. Чем шире молекулярно-массовое распределение, тем ниже текучесть и выше хрупкость полимера. Для полимера с указанной выше M_n характеристическая вязкость (в диметилформамиде) составляет 0,5—0,7 дл/г.

Образующийся полимер имеет кристаллическую структуру и не растворяется в реакционной среде. Тепловой эффект полимеризации равен примерно 71,23 кДж/моль. Инертную среду выбирают с учетом температуры кипения, вязкости, химической стойкости, а также условий дальнейшей обработки полиоксиметилена. Обычно инертной средой служит углеводород (толуол, циклогексан, уайт-спирит), в которой растворяют или диспергируют катализатор. Формальдегид растворяется очень слабо. Дисперсность продукта регулируют поддержанием соответствующей температуры (обычно 20—50 °С), интенсивностью перемешивания или введением специальных добавок.

Очень важно предупредить спонтанную полимеризацию и устранить возможность образования полимера на стенках аппаратов или в застойных зонах. Для этого аппараты (или их отдельные участки) нагревают до температуры выше предельной температуры полимеризации (около 100 °С).

Получаемый в результате полимеризации полимер содержит концевые гидроксильные группы, которые весьма нестойки и разлагаются при его нагревании выше 100 °С. Это приводит к быстрой деполимеризации продукта до мономерного формальдегида.

Для увеличения стабильности полиформальдегида к действию повышенных температур и обеспечения возможности его

переработки в изделия (температура расплава 180 °С), концевые группы модифицируют химическим путем (обычно ацетилизацией).

Ацетилирование концевых (гидроксильных) групп полиоксиметилена является одним из наиболее простых способов термической стабилизации полимера. Другие методы этерификации менее удобны в технологическом и экономическом отношении. Они связаны с возможностью протекания деструкции и значительной потерей полимера.

Ацетилирование проводят в уксусном ангидриде или в инертном растворителе уксусным ангидридом в присутствии солей щелочных металлов или третичных аминов в качестве катализаторов (например, ацетата натрия или пиридина) при 140—150 °С. В этих условиях выход полиформальдегида с «блокированными» (ацетатными) концевыми группами составляет 90—95%. Расход ангидрида может быть уменьшен за счет разбавления инертными разбавителями. Применяемая аппаратура должна быть коррозионноустойчивой к действию кислот.

Ацетилированный продукт устойчив в вакууме или инертной среде примерно до 250 °С, однако в присутствии кислорода воздуха он разлагается с заметной скоростью, начиная со 160 °С. Чтобы замедлить термоокислительную деструкцию, в «блокированный» полиформальдегид вводят специальные добавки, позволяющие увеличить индукционный период разложения в условиях переработки до 40—60 мин. Кроме того, полиформальдегид содержит антиоксиданты, акцептор газообразного формальдегида и акцептор муравьиной кислоты. В качестве антиоксидантов используют ароматические амины (например, ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин, дифениламин), замещенные фенолы (например, алкилзамещенные метиленбисфенолы). Акцепторами формальдегида являются вещества, содержащие амидные группы (например, полиамиды, дициандиамид). Их суммарное содержание составляет 1—2% от массы полимера.

Стабилизированный таким образом гомополимер можно нагревать в присутствии воздуха при 220 °С в течение 30—40 мин без признаков разложения. Этого достаточно, чтобы успеть переработать полимер в изделия на обычных перерабатывающих машинах.

При температурах переработки полиформальдегида в расплаве стабилизаторы обеспечивают лишь кратковременную стабильность продукта, но при более низких температурах (ниже 160 °С) эти стабилизаторы обеспечивают долговременную стабильность продукта на воздухе.

Термостабильность полиформальдегида можно повысить и другими способами, например введением в цепь полиформальдегида С—С-связей, затормаживающих разложение (деполимеризацию) полимера. Это достигается путем катионной сополимеризации формальдегида с эпокси соединениями, циклическими формальдами, виниловыми мономерами и др. Наибольшее

практическое значение имеют сополимеры формальдегида с этиленоксидом и 1,3-диоксаланом. Сополимеризацию проводят в присутствии катализаторов — обычно комплексов BF_3 . С увеличением содержания сомомера (т. е. «стабилизирующих» C—C -связей) повышается термическая стабильность продукта, но снижаются кристалличность, температура плавления, теплоустойчивость и ухудшаются некоторые механические свойства — твердость, жесткость. Одновременно возрастают эластичность и прочность к ударным нагрузкам, текучесть. Поэтому, изменяя содержание сомомера, можно в широких пределах варьировать свойства сополимера. Обычно получают сополимеры, содержащие не более 5% сомомера с темп. пл. 164—168 °С. Такой сополимер имеет строение



При статистическом распределении сомомера в молекулах полиформальдегида разрыв ацетальной связи (под действием кислорода или кислот) приводит к деполимеризации не всей макромолекулы, как в случае гомополимера, а только участка цепи, заключенного между двумя C—C -связями. Статистическое же распределение звеньев сомомера достигается в результате протекания при сополимеризации реакции передачи цепи на полимер. При этом доля неустойчивых концевых фрагментов макромолекул $\sim(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ обратно пропорциональна количеству введенного сомомера. Доля «термостабильного полимера» обычно составляет 85—95%. Полученный продукт стабилен в отсутствие кислорода примерно до 270 °С. После введения стабилизаторов он значительно более стабилен в условиях переработки, чем гомополимер (в 3—4 раза), что облегчает его переработку в изделия. Это достоинство, а также стойкость к щелочам и растворам солей, которыми гомополимер не обладает, привело к тому, что сополимеры практически вытеснили гомополимер.

Производство полиформальдегида из мономерного формальдегида (гомополимера)

Технологический процесс получения полиформальдегида (непрерывный метод) состоит из стадий подготовки формалина, получения и очистки газообразного формальдегида, полимеризации формальдегида, ацетилирования полиформальдегида, промывки и сушки полиформальдегида, стабилизации и грануляции.

Подготовка формалина заключается в удалении метанола и концентрировании технического формалина под вакуумом в ректификационных колоннах тарельчатого типа.

Формалин из ректификационной колонны поступает в сборник концентрированного формалина 1 (рис. VIII.1), откуда подается в обогреваемый паром испаритель 2 для получения газообразного формальдегида. Полученный формальдегид отделяется от жидкой фазы в холодильниках 3 и 5, газоотде-

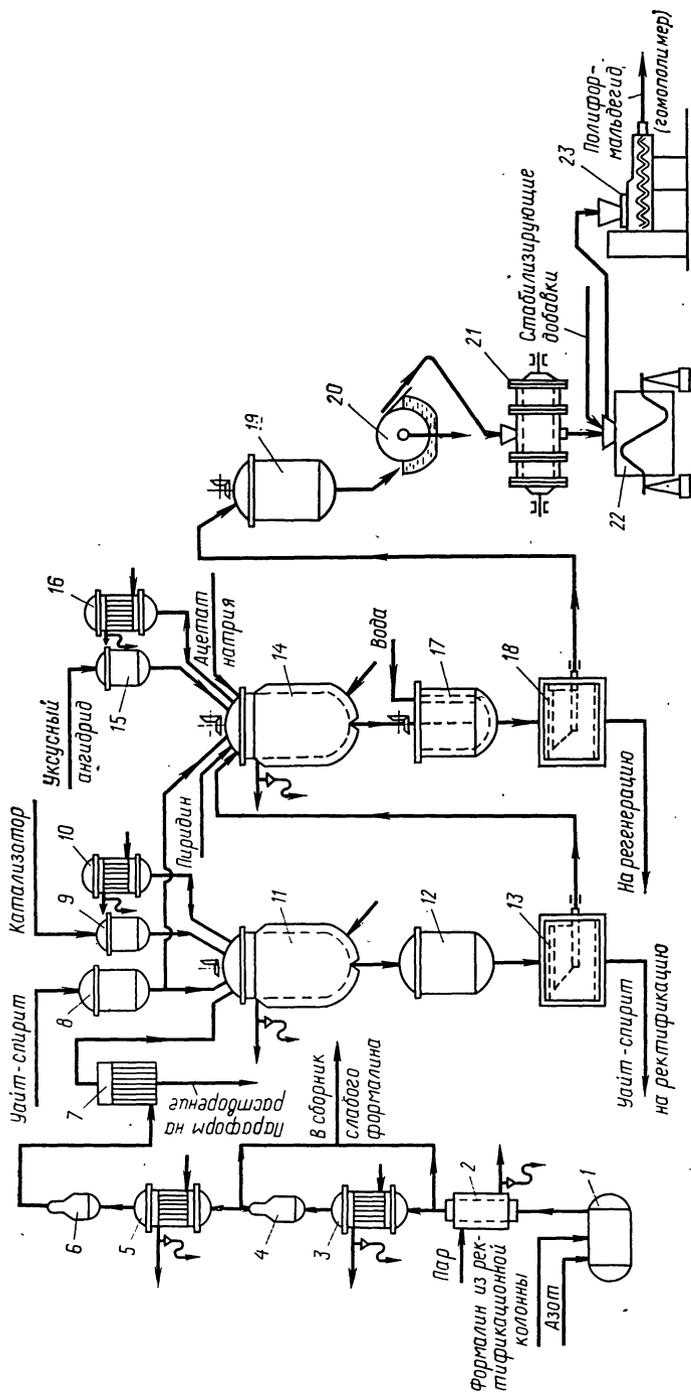


Рис. VIII.1. Схема процесса производства полиформальдегида (гомополимера):

1 — сборник концентрированного формалина; 2 — испаритель; 3, 5, 10, 16 — кожухотрубные холодильники; 4, 6 — газоотделители; 7 — вымораживатель; 8 — сборник уайт-спирита; 9 — сборник раствора катализатора; 11 — полимеризатор; 12 — приемник; 13, 18 — центрифуги; 14 — ацетилятор; 15 — емкость уксусного ангидрида; 17 — мутильник; 19 — промыватель; 20 — барабанный вакуум-фильтр; 21 — вакуум-сушилка (грабовая); 22 — смеситель; 23 — гранулятор.

лителях 4, 6 и поступает на очистку. Формальдегид поступает в вымораживатель 7, представляющий собой кожухотрубный теплообменник, трубочка которого охлаждается водой или рассолом, а верхняя часть обогревается паром, подаваемым под давлением. Газообразный формальдегид, проходя по охлаждаемым трубам вымораживателя, частично полимеризуется, связывая воду и другие примеси. Твердый олигомер (параформ) в количестве 25—40% от массы формальдегида оседает на стенках труб и по мере накопления снимается при помощи специального приспособления. Параформ растворяют в воде и образующийся при этом формалин подают в ректификационную колонну для концентрирования. Чистый газообразный формальдегид поступает на полимеризацию (в полимеризатор 11).

Полимеризацию проводят в среде уайт-спирита, непрерывно поступающего из сборника 8. В качестве катализатора применяют раствор стеарата кальция в уайт-спирите, который поступает из емкости 9.

Полимеризатор 11 представляет собой цилиндрический аппарат с рубашкой, снабженный пропеллерной мешалкой и холодильником 10. Полимеризация протекает при 40—50 °С.

Пульпу полимера в уайт-спирите подают в приемник 12, откуда перекачивают на центрифугу 13. Отжатый полиформальдегид поступает на ацелирование, а уайт-спирит — на регенерацию. Ацелирование проводят в ацелиляторе 14 уксусным ангидридом, поступающим из емкости 15, в присутствии ацетата натрия и пиридина в среде уайт-спирита.

Продолжительность ацелирования при 135—140 °С составляет 4 ч. По окончании ацелирования реакционная смесь охлаждается до 30 °С, самотеком сливается в мутильник 17 и далее поступает на центрифугу 18 для отделения полимера от маточника. Полиформальдегид подается в промыватель 19, в котором его многократно промывают до нейтральной реакции промывных вод. Промыватель снабжен мешалкой и фильтровальными патронами для отсасывания промывной воды.

Промытый полимер передается на вакуум-барабанный фильтр 20 и затем в гребковую вакуум-сушилку 21, обогреваемую паром. Остаточная влажность полимера 0,2%.

Высушенный полиформальдегид подают на стабилизацию. Стабилизация производится в смесителях типа Вернера — Пфлейдерера в течение 1—1,5 ч (смеситель 22).

Ниже приводятся нормы загрузки компонентов (в масс. ч.):

Полиформальдегид . . .	100	Диоксид титана . . .	0,4
Дифениламин . . .	2	Полиамид ПА-54 . . .	1—2

Готовый полиформальдегид передают на грануляцию в гранулятор 23.

Производство сополимера формальдегида с 1,3-диоксоланом

Сополимер формальдегида с 1,3-диоксоланом получают катионной сополимеризацией в присутствии инициатора — эфирата трифторида бора. В полимеризатор загружают раствор диоксолана в циклогексане и при 30—35 °С последовательно вводят инициатор и формальдегид после тонкой очистки. Температура в реакторе поддерживается в пределах 35—45 °С путем подачи в рубашку теплой или охлажденной воды. По окончании сополимеризации массу разбавляют сухим охлажденным циклогексаном и перекачивают в отпарной аппарат. В отпарном аппарате остатки инициатора разлагают 2%-ной щелочью и суспензию разбавляют (полимер нерастворим в циклогексане) водой. После отпарки масса поступает в мутильник, в который добав-

ляется вода для создания транспортабельной суспензии. Содержимое мутильника проходит через вакуум-фильтр, продукт с фильтра снова подается в мутильник, в котором обрабатывается 4—6% -ной аммиачной водой и отмывается водой от примесей. В ходе аммиачной обработки неблокированная часть сополимера разлагается до формальдегида, который связывается аммиаком в уротропин. Уротропин и аммиак удаляют затем промывкой горячей водой.

После фильтрации продукт с влажностью около 30% поступает на сушку в комбинированную циклонную сушилку. Из сушилки сополимер подается на грануляцию. Содержание диоксолана в сополимере составляет 2—4%. Свойства сополимера практически не зависят от химической природы сомономера. Модуль упругости при растяжении, твердость, теплостойкость по Вика такого сополимера лишь на 10—15% ниже, чем у гомополимера.

Полимеризация триоксана

Триоксан в отличие от формальдегида — устойчивый продукт, который легко очищается от примесей (вода, метанол, муравьиная кислота). Полимеризация триоксана протекает в присутствии инициаторов катионного типа с относительно небольшим тепловым эффектом 22,6 кДж/моль (по сравнению с теплотой полимеризации мономерного формальдегида 71,0 кДж/моль). Поэтому, несмотря на значительную энергоемкость, производство полиформальдегида из триоксана является рентабельным.

При получении полимера из триоксана процесс можно проводить в газовой, жидкой и твердой фазах или в растворе. Образующийся в процессе полимеризации продукт не отличается по химическому строению от полимера, полученного полимеризацией формальдегида. Однако морфологические особенности полимера не позволяют проводить гетерогенное ацелирование, необходимое для его стабилизации. Поэтому в промышленности получил развитие процесс сополимеризации триоксана с другими сомономерами, в том числе и с 1,3-диоксоланом (рис. VIII.2).

Процесс проводят в бензине, содержащем 40—50% триоксана и 1,5—2% диоксолана в присутствии катионного инициатора. Реакция протекает обычно в течение нескольких часов до конверсии 35—60%. Для сополимеризации в растворе не требуется специальное технологическое оборудование.

В случае сополимеризации в присутствии небольших количеств высокополярного инертного вещества, растворимого в триоксане и не смешивающегося с неполярным растворителем, в котором проводится сополимеризация, вследствие изменения физико-химического состояния тройной системы в ходе процесса конверсия мономеров достигает 95—98%, наблюдается увеличение молекулярной массы и термостабильности сополимера. Процесс начинается в гомогенных условиях при высокой концен-

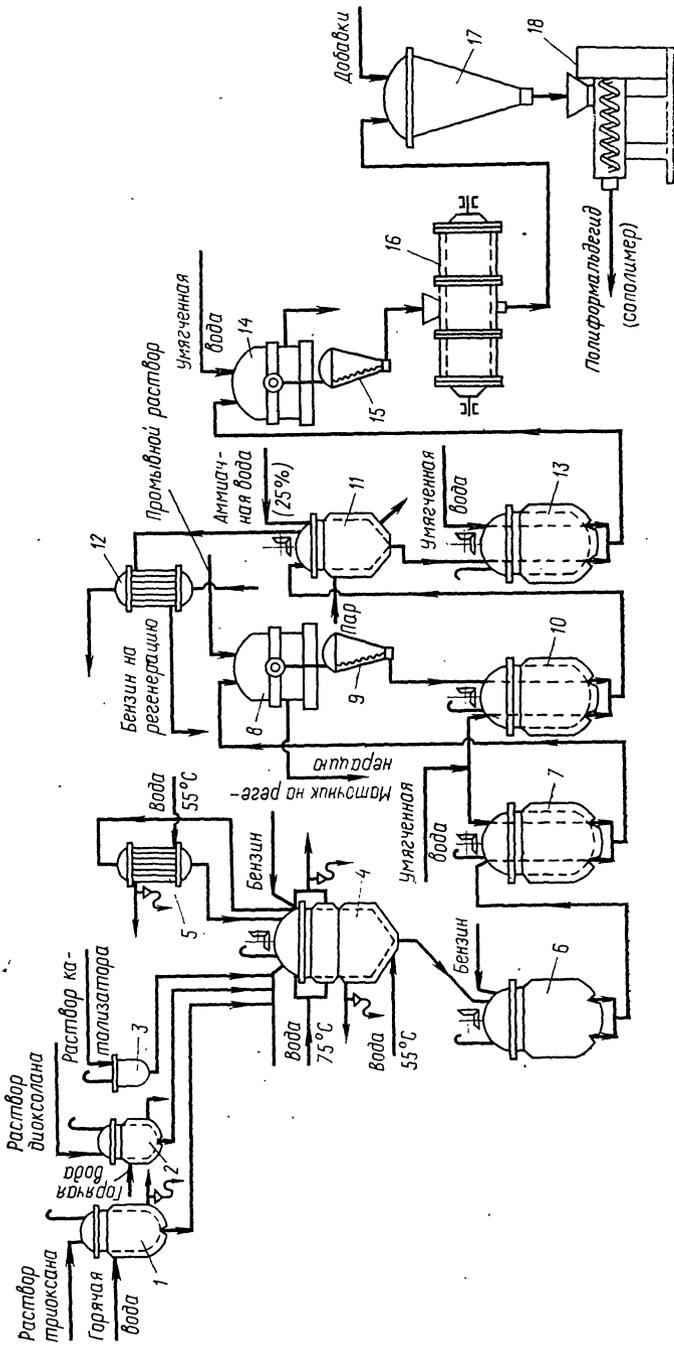


Рис. VIII.2. Схема процесса производства полиформальдегида (сополимера):

1 — весовой мерник раствора триоксана; 2 — весовой мерник раствора диосолана; 3 — весовой мерник раствора катализатора; 4 — полимеризатор; 5, 12 — кожухотрубные холодильники; 6 — аппарат для разбавления суспензии; 7, 10, 13 — муфельники; 8, 14 — центрифуги; 9, 15 — бункера; 11 — аппарат для стабилизации; 16 — гребокная вакуум-сушилка; 17 — смеситель; 18 — гранулятор.

трации триоксана, обеспечивающей взаимное смешение всех компонентов и высокую скорость процесса. По мере расходования сомономеров в ходе сополимеризации скорость процесса снижается, и наступает момент, когда вследствие нарушения термодинамического равновесия системы происходит разделение жидкой фазы на две фазы различного состава. Неполярная жидкая фаза (дисперсионная) состоит в основном из углеводорода (бензина) и растворенного в нем триоксана и диоксолана. Полярная фаза (дисперсная) выделяется на поверхности частичек твердого сополимера, которые образуются на начальной стадии процесса, и содержит в основном полярную добавку и сомомеры. Благодаря более высокой растворимости сомономеров в дисперсной фазе и вследствие того, что практически все активные центры находятся на границе раздела дисперсной фазы и твердого полимера, при расслоении системы происходит значительное увеличение скорости сополимеризации.

Концентрация мономеров в полярной фазе сохраняется на высоком уровне (50—80%) на протяжении всего процесса до конверсии 98%. Это обуславливается небольшим объемом полярной фазы (менее 5—10% объема полимеризата) и возможностью восполнения расходуемых мономеров за счет их диффузии из дисперсионной фазы.

Технологический процесс производства сополимера триоксана с диоксоланом состоит из стадий получения триоксана, диоксолана, сополимеризации, нейтрализации и отпарки растворителя, промывки, фильтрации, сушки и грануляции сополимера с удалением нестабильного сополимера. Процесс проводят при температуре 72—85 °С и давлении 0,65—1,0 МПа. По достижении 95—98%-ной степени конверсии реакционная масса разбавляется бензином для ее охлаждения, затем подается на стадию нейтрализации катализатора, после чего бензин отгоняют с водяным паром. Полученную суспензию сополимера в воде фильтруют, промывают, вновь фильтруют и высушивают. Высушенный (до остаточной влажности 0,2%) сополимер смешивают со стабилизирующими и другими добавками и гранулируют.

Термически стабильный сополимер получают термообработкой в вакууме при температуре выше точки плавления сополимера (190—220 °С); в ходе термообработки происходит деполимеризация концевых полуацетальных групп. Деполимеризация прекращается в тот момент, когда концевыми группами макромолекул сополимера становятся оксиэтиленовые группы — $\text{OCH}_2\text{—OCH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$.

Удаление заблокированной части сополимера триоксана с диоксоланом позволяет получить сополимер, стойкий до 270 °С. Сополимер нестоек к действию сильных кислот, вызывающих разрыв цепи по закону случая и последующую деполимеризацию оксиметиленового блока до ближайшей С—С-связи. Отличные механические свойства высокомолекулярного полиоксиметилена обусловлены высокой степенью кристалличности и упорядоченности.

доченностью структуры. Физико-механические свойства сополимера мало зависят от природы сомономера, если его концентрация не превышает 2—5%. Недостатками процесса сополимеризации триоксана в растворителе является большой расход растворителя и необходимость его регенерации, а также низкая скорость полимеризации.

В технологическом отношении весьма интересным является процесс сополимеризации расплавленного триоксана с диоксолоном. Процесс проводят в двушнековом реакторе, в котором реакционная масса находится в течение нескольких минут. При этом процесс протекает в достаточно тонком слое при интенсивном перемешивании, что позволяет полностью отвести теплоту реакции. Геометрические размеры рабочих органов таковы, что канавка нарезки одного шнекового элемента с входящим в нее гребнем другого аналогичного элемента уплотняется с минимальным зазором вдоль пространственной кривой, являющейся линией сопряжения этих элементов. Такой профиль устраняет возможность образования «мертвых» зон в реакторе, обеспечивает принудительное взаимное очищение поверхностей спаренных шнеков и дробление образующегося твердого сополимера. Кроме того, разброс среднего времени пребывания частиц в машине минимален.

При работе двушнекового реактора исходная смесь, состоящая из триоксана и сомономеров, вводится через сопло в рабочую зону реактора. Туда же вводится раствор катализатора (контакт катализатора с мономерами осуществляется непосредственно в рабочей зоне реактора). Полимеризующаяся масса продвигается за счет вращения шнеков и материал заполняет пространство между шнеками и стенкой реактора. В процессе полимеризации в реакторе мономер превращается из жидкости в пасту нерастворимого в мономере сополимера, вязкость которой по мере продвижения в реакторе увеличивается, пока не превратится в твердый материал, раздробливаемый усилием сдвига при вращении шнеков. Отвод теплоты осуществляется подачей воды из термостатов в зазор между цилиндром реактора и наружным кожухом. Перед выгрузкой сополимера-сырца в реактор подается щелочной раствор для нейтрализации инициатора. Полученный таким образом сополимер после удаления непрореагировавших мономеров подвергается термообработке в вакууме для получения термостабильного гранулированного продукта.

Свойства, переработка и применение полиформальдегида

Комплекс ценных свойств полиформальдегида позволяет широко использовать его в различных отраслях народного хозяйства в качестве конструкционного материала. В настоящее время полиформальдегид выпускают трех типов. Один из них представ-

лает собой гомополимер с блокированными ацетатными концевыми группами; второй и третий — сополимер триоксана или формальдегида с соединениями, содержащими С—С-связи.

Гомополимер характеризуется более высокой степенью кристалличности, большими жесткостью, твердостью и теплоустойчивостью; он находит широкое применение в машино- и приборостроении. Сополимеры компенсируют меньшую (на 10—15%) жесткость и твердость большей химической стойкостью. Общее название этого типа продуктов — «ацетальные смолы».

Ацетальные смолы производятся в США, Японии, ФРГ, Италии и других странах. Их производство в 1979 г. составило около 200 000 т.

В Советском Союзе выпускают сополимеры формальдегида и триоксана, различающиеся по показателю текучести. Сополимеры формальдегида с диоксоланом (СФД) и триоксана с диоксоланом (СТД) предназначены для переработки литьем под давлением. Сополимер СТД перерабатывается литьем под давлением и экструзией (отличается повышенной молекулярной массой).

Сополимеры СФД и СПД характеризуются следующими показателями:

Плотность, кг/м ³	1390—1420
Разрушающее напряжение, МПа	
при статическом изгибе	110—110
при сжатии	105—115
Коэффициент трения по стали	0,2—0,3
Средний коэффициент линейного теплового расширения α · 10 ⁶ , 1/°С	
от —70 до 20 °С	80—84
от 20 до 150 °С	130—146
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	1 · 10 ¹⁶ —1 · 10 ¹⁷
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,005
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3,5
Электрическая прочность, кВ/мм	25

Из всех термопластов полиацетали имеют наибольшие жесткость и сопротивление усталостным нагрузкам; они устойчивы к истиранию и действию низких температур (—40 °С). Для них характерна также стабильность размеров при нагрузке и хорошие антифрикционные свойства. По электрическим показателям они несколько уступают полистиролу и полиэтилену. В среде инертного газа или в вакууме выдерживают нагревание до 270 °С в течение 6—8 ч без существенных изменений молекулярной массы и других важных показателей. При 290—300 °С наступает разложение за счет гомолитического разрыва С—О-связей в макромолекулах.

Окислительная деструкция начинается при температуре выше 120 °С и усиливается под влиянием ультрафиолетовых лучей. При этом понижается молекулярная масса, уменьшается эластичность, увеличивается хрупкость. Введение в полиацетали

соответствующих ингибиторов и светостабилизаторов затормаживает старение.

Полиацетали обладают очень высокой стойкостью к действию растворителей и практически всех нейтральных органических веществ. Сильные минеральные кислоты их разрушают.

Влагопоглощение полиацеталей при комнатной температуре не превышает 0,2%. Конструкции и детали из них можно применять при температурах до 90—110 °С. Они горючи и сгорают без остатка. Полиацетали нетоксичны, их можно использовать в контакте с пищевыми продуктами при температурах до 70 °С и $\text{pH}=4-9$.

Полиацетали перерабатывают преимущественно литьем под давлением и экструзией. Экономический эффект от замены металлического литья достигается благодаря тому, что для изделий из пластмасс не требуется трудоемкая станочная обработка. Поэтому, несмотря на более высокую стоимость полимера (с учетом его низкой плотности) по сравнению с цветными металлами, изделия из него стоят дешевле. Кроме того, высокая химическая стойкость полиформальдегида и отсутствие коррозии обеспечивают во многих случаях больший срок службы изделий из него.

Литьем из полиформальдегида изготавливают втулки, зубчатые колеса, шестерни, пружины, рукоятки, корпуса приборов, детали переключателей, краны, масло- и бензопроводы, ролики, вентили. В электротехнической промышленности их используют в тех случаях, когда нужно сочетать хорошие электроизоляционные свойства с прочностью и упругостью (переключатели и детали в телеграфных и телефонных аппаратах, электрических машинах). Благодаря жесткости и упругости изделия из полиформальдегида можно применять для замены железоскобяных изделий (защелки, задвижки, петли, дверные ручки, шарниры для полок). В автомобильной промышленности из полиформальдегида изготавливают детали муфт сцепления, карбюраторов, тормозные системы, приборные щитки; в текстильной промышленности — шпули, катушки, валики и другие изделия основы текстильных машин. В стиральных автоматах многие крупные и мелкие детали изготовлены из полиацетала. Этот материал хорошо себя зарекомендовал в производстве швейных машин и музыкальных инструментов. Эти полимеры с успехом используют в производстве точных изделий, например часовых механизмов.

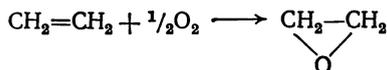
ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИДЫ

Исходное сырье для получения полиалкиленоксидов

Из полимерных олефиноксидов промышленное значение имеют полиэтиленоксид и полипропиленоксид, которые получают соответственно из этиленоксида и пропиленоксида. Этиленоксид — бесцветная жидкость со специ-

фическим запахом, т. пл. 10,73 °С, температура замерзания —112,5 °С, $n_D^{20} = 1,360$.

Этиленоксид получают прямым окислением этилена на серебряноплатиновом катализаторе при 200—300 °С:



или обработкой этилена хлором с получением этиленхлоргидрина и его последующим дегидрохлорированием:



Пары этиленоксида крайне токсичны. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 10^{-6} кг/м³ (1 мг/м³). Жидкий этиленоксид в присутствии влаги вызывает сильные ожоги. Смеси этиленоксида с воздухом взрывоопасны в широких концентрационных пределах — от 3 до 100%.

Пропиленоксид — бесцветная жидкость с эфирным запахом, темп. кип. 34,6 °С, темп. пл. —112,1 °С, $n_D^{20} = 1,3664$. Он токсичен, но в меньшей степени, чем этиленоксид. При попадании на кожу вызывает ожоги. Имеет низкую температуру воспламенения (—28,9 °С), что требует особых мер предосторожности при работе с ним. Пропиленоксид получают дегидрохлорированием пропиленхлоргидрина, либо прямым окислением пропилена.

Пропиленхлоргидрин получают гидрохлорированием пропилена при 35—45 °С. Хлоргидрин омыляют известковым молоком. Пропиленоксид образует с высоким выходом (92—93%). Очистку проводят ректификацией.

Полимеризация олефиноксидов

Органические оксиды обладают высокой реакционной способностью и полимеризуются в присутствии многих катализаторов, в основном ионного типа. Все органические оксиды полимеризуются по механизму координационно-катионной и катионной полимеризации, в то время как α -оксиды полимеризуются по анионному механизму.

Особенности полимеризации оксидов олефинов обусловлены напряженностью цикла, являющейся следствием искажения валентных углов, и донорными свойствами эфирного кислорода. Поэтому основность мономера также важна, как и напряженность цикла. При катионной полимеризации в качестве инициаторов чаще всего используют кислоты Льюиса, особенно BF_3 .

Полиэтиленоксид

Полиэтиленоксид



в зависимости от способа получения и молекулярной массы резко различается по свойствам и областям применения. Полиэтиленгликоли с молекулярной массой до 40 000 получают в присутствии инициаторов — гликолей (чаще всего этиленгликоля). При 100—150 °С процесс протекает до полного исчерпывания

мономера, поэтому молекулярная масса полимера зависит от соотношения гликоль : этиленоксид. Чем выше содержание гликоля, тем ниже молекулярная масса образующегося продукта. Скорость подачи мономера в реактор должна обеспечивать возможность отвода тепла. В результате полимеризации образуется полимер с концевыми гидроксильными группами, который используют главным образом в производстве полиуретанов для придания им высокой прочности, эластичности и низкой температуры хрупкости. В зависимости от молекулярной массы полиэтиленгликоли могут быть жидкими и воскообразными. Их используют в качестве смачивателей, умягчителей, антистатических агентов в текстильной промышленности. В фармацевтической промышленности они служат связующим, их применяют как компоненты мощных средств.

Высокомолекулярные полимеры этиленоксида (молекулярная масса 500 000—10 000 000) — водорастворимые продукты. Их получают в виде порошка или мелких гранул суспензионной полимеризацией при 20—50 °С в среде осадителей полимера. В качестве катализаторов используют Zn- и Mg-органические соединения, амиды и др. Степень кристалличности полимера достигает 92—95%. Полимеры растворимы также во многих органических растворителях (за исключением парафиновых углеводов).

Полимер легко перерабатывается экструзией, литьем, каландрованием, хорошо прессуется. Из него можно получать нити и пленки, обладающие высокой прочностью и эластичностью. Механические свойства полимера мало изменяются на воздухе с влажностью ниже 90%; при более высокой влажности они резко ухудшаются. Полимер стоек к действию масел и смазок.

Показатели основных физико-механических свойств полиэтиленоксида приведены ниже:

Температура плавления, °С	66—68
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	13—17
для ориентированных пленок	70—110
Относительное удлинение при разрыве, %	700—1200
Модуль упругости при растяжении, МПа	200—500
Твердость по Шору (шкала А)	99
Морозостойкость, °С	—50

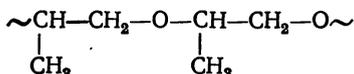
Высокомолекулярный полиэтиленоксид может применяться в текстильной промышленности для шлихтования тканей, изготовления нетканых материалов и т. п.

В лакокрасочной промышленности он используется как загуститель при изготовлении латексных красок и латексов, в пищевой — как упаковочный материал. Низкая токсичность и стойкость к действию кислорода позволяют применять этот полимер в медицине, фармацевтической промышленности. Высокомолекулярный полиэтиленоксид обладает хорошими коагулирующими и флокулирующими свойствами, при этом он менее чувствителен к рН среды, чем, например, полиакриламид.

Полиэтиленоксид способен значительно (до 70%) снижать гидродинамическое сопротивление в водных и водно-органических растворах при концентрации полимера 0,001—0,003%. Этот эффект возрастает с увеличением молекулярной массы, но снижается с повышением температуры. Полиэтиленоксид используют для снижения гидродинамического сопротивления в трубопроводах при перекачке жидкостей, растворов, пульп.

Полипропиленоксид

Полипропиленоксид



получают полимеризацией пропиленоксида в присутствии (в качестве катализатора) моноглицерата К.

В полимеризатор загружают катализатор в виде раствора в глицерине и охлажденный до 0—10 °С пропиленоксид в количестве 30% от расчетного. От соотношения реагирующих веществ зависит молекулярная масса образующегося полипропиленоксида. С увеличением содержания пропиленоксида возрастает молекулярная масса полимера.

Смесь катализатора, глицерина и пропиленоксида нагревают до 60 °С, но с такой скоростью, чтобы давление в аппарате не превышало 350 ± 150 кПа. По мере вступления в реакцию пропиленоксида давление в аппарате снижается, а температура повышается до 90 ± 2 °С. При этом скорость повышения температуры должна быть такой, чтобы давление в реакторе оставалось ниже 450 кПа. В ходе полимеризации давление уменьшается за счет расходования пропиленоксида. Температуру повышают до 100 ± 5 °С и подают остальное количество пропиленоксида со скоростью, обеспечивающей давление в полимеризаторе 350 ± 150 кПа. Реакция сопровождается значительным выделением тепла 105,2 кДж/моль, поэтому для поддержания температуры на заданном уровне в рубашку реактора подается охлажденная до 8—12 °С вода. После загрузки расчетного количества пропиленоксида температуру повышают до 117 ± 3 °С и при этой температуре выдерживают массу до достижения заданных вязкости и гидроксильного числа (около 2 ч.).

По окончании полимеризации полипропиленоксид поступает на очистку. Для этого полимер (100 масс.ч.) смешивают с обессоленной водой (2,5 масс.ч.), бентонитом (13—15 масс. ч.) для связывания КОН и дибутил-*n*-крезолом, или топанолом (0,1 масс.ч.) — стабилизатором-антиоксидантом. После загрузки всех компонентов температуру повышают до 120 ± 5 °С. При этой температуре смесь перемешивают 2—4 ч. В конце стадии очистки рН массы не должен превышать 7,5. В том случае, если рН окажется выше нормы, в систему вводят дополнительное ко-

личество бентонита. После фильтрации на фильтр-прессах масса поступает на сушку в роторный испаритель (температура $115 \pm 5^\circ\text{C}$ и остаточное давление 4 кПа) и высушивается до содержания влаги менее 0,3%. Готовый полипропиленоксид после сушки представляет собой вязкую жидкость от желтого до коричневого цвета.

Полимер должен удовлетворять следующим требованиям:

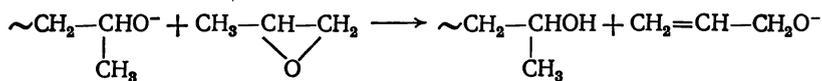
Содержание гидроксильных групп, мг КОН/г	1,5—1,7
Содержание пероксидов, Мэкв/г, не более	0,002
Содержание оксигильных групп, %	11—13,5
Содержание влаги, %, не более	0,1
Содержание калия, мг/л	5
Иодное число, г иода/100 г, не более	2
Кислотное число, мг КОН/г	0,005
pH	6,0—7,5
Вязкость по Хепплеру при 25°C , Н·с/м ²	0,78—0,90

Блок-сополимеры пропиленоксида и этиленоксида применяются как поверхностно-активные вещества. Технология их получения аналогична технологии получения полипропиленоксида. Полимер обрабатывают этиленоксидом из расчета 15 масс.ч. этиленоксида на 100 масс.ч. полимера. Для этого в охлажденный до $80 \pm 3^\circ\text{C}$ продукт загружают охлажденный этиленоксид с такой скоростью, чтобы в реакторе поддерживалось давление 240—300 кПа и температура $80 \pm 3^\circ\text{C}$. После загрузки всего этиленоксида температуру повышают до $100 \pm 5^\circ\text{C}$ и завершают процесс по достижении определенных вязкости и гидроксидного числа. Далее очистку сополимера проводят также, как и полипропиленоксида.

Готовый продукт должен удовлетворять следующим требованиям:

Содержание гидроксильных групп, мг КОН/г	0,95—1,1
Содержание пероксидов, Мэкв/г, не более	0,002
Содержание оксигильных групп, %	11—13,5
Содержание влаги, %, не более	0,3
Содержание калия, мг/л, не более	20
Иодное число, г иода/100 г, не более	2
pH	6,5—7,7
Вязкость по Хепплеру при 25°C , Н·с/м ²	0,78—0,90

В результате протекания реакций передачи цепи на мономер в макромолекулах пропиленоксида могут образовываться ненасыщенные концевые группы:



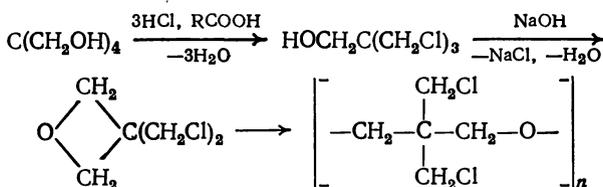
Этот процесс подавляется введением гидроксилсодержащих добавок (например, глицерина). Полипропиленгликоль имеет узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n \approx 1,14—1,25$).

Он растворяется в кетонах, хлорированных углеводородах, бензоле, толуоле. Полимер используется для получения полиуретанов, сополимеров с непредельными органическими оксидами — бутадиенмонооксидом, аллилглицидиловым эфиром, глицидилметакрилатом. Введение этих мономеров в цепь уменьшает способность полимера к кристаллизации и делает возможной вулканизацию сополимера серой. Получаемые каучуки по морозостойкости, стойкости к действию озона, механическим свойствам (разрушающее напряжение при растяжении до 20 МПа, относительное удлинение при разрыве до 600%) не уступают натуральному каучуку.

Пентапласт [поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан]

Важное практическое значение приобрели производные полипропиленоксида на основе пентаэритрита. Полимеризацией 3,3-бис(хлорметил)оксациклобутана получают полимер, выпускаемый под названием, — «пентапласт» или «пентон».

Исходным сырьем для его получения служит 3,3-дихлорметилоксациклобутан, синтез которого из пентаэритрита осуществляется в две стадии. Сначала гидрохлорированием пентаэритрита в среде уксусной или масляной кислоты (при 80—140 °С в течение 6—8 ч) получают трихлоргидрин, который обрабатывают 20%-ным водным раствором щелочи при 90—95 °С; далее мономер полимеризуется в соответствующий полимер:



Дихлорметилоксациклобутан — бесцветная жидкость с темп. пл. 18,9 °С, т. кип. 203 °С, $n_D^{20} = 1,4857-1,4860$, плотностью 1296—1300 кг/м³. Мономер крайне нестоек и при хранении легко окисляется на воздухе. Поэтому в него вводят антиоксиданты (обычно ароматические амины), которые окрашивают мономер. Трудности, связанные с хранением мономера, относительно низкий его выход (на стадии гидрохлорирования получается смесь хлоргидринов пентаэритрита, состоящая из 10—15% моно-, 15—20% ди- и до 65% трихлоргидрина) ограничивают производство полимера на его основе.

Полимеризацию проводят в среде органических растворителей (метилхлорида, метилхлорида, сернистого ангидрида и др.) в присутствии трифторида бора или триэтилалюминия при небольшом давлении, создаваемом в реакторе сухим азотом. Молекулярная масса получаемого полимера достигает 250 000—400 000. Содержание связанного хлора 45,5%. Атомы хлора в молекуле полимера связаны непосредственно с атомами углерода. Эта связь характеризуется высокой химической стойкостью. При нагревании до 285 °С пентон размягчается, но не разрушается.

Ниже приведены основные физико-механические свойства пентона:

Плотность при 20 °С, кг/м ³	
аморфной фазы	1390—1410
кристаллической фазы	1470
Температура плавления кристаллической фазы, °С	Около 185
Теплостойкость, °С	
по Вика	160—168
по Мартенсу	45
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	13,02·10 ⁻²
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	(5—8)·10 ⁻⁵
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	
при 20 °С	40—50
при 100 °С	25
при статическом изгибе при 20 °С	65—80
Ударная вязкость, кДж/м ²	80
Модуль упругости при изгибе, МПа	900—1200
Относительное удлинение при разрыве, %	10—15
Диэлектрическая проницаемость	
при 1 кГц	3,1—3,3
при 1 МГц	3,1—3,0
Тангенс угла диэлектрических потерь	
при 60 Гц	0,011
при 1 МГц	0,009—0,012
Удельное электрическое сопротивление	
объемное, Ом·м	(1—3)·10 ¹⁸
поверхностное, Ом	(0,8—6,5)·10 ¹⁶
Электрическая прочность, кВ/м	21·10 ³ —27·10 ³
Водопоглощение, %	
при 25 °С	0,01
при 100 °С	0,03

Пентон стоек к действию большинства органических растворителей. Он растворяется только в циклогексаноне и хлорбензоле, а также в кипящем диоксане и диметилформамиде (выше 110 °С), но при охлаждении растворов ниже 60 °С полностью из них осаждается. Обладает высокой химической стойкостью; по химической стойкости превосходит поливинилхлорид, но несколько уступает фторопластам. Он стоек к действию концентрированных минеральных кислот при нагревании до 100 °С, но разрушается в кислотах окисляющего действия. Для повышения химической стойкости пентон часто наполняют тонкодисперсными наполнителями, например оксидом хрома.

Пентон хорошо перерабатывается литьем под давлением, экструзией с раздувом, вакуум- и пневмоформованием, хорошо сваривается в токе горячего воздуха. Молекулярную массу пентона характеризуют приведенной вязкостью 0,5%-ного раствора полимера в циклогексаноне, которая колеблется от 1,2 до 2,0. Пентон с приведенной вязкостью менее 1,6 применяют в основном для нанесения антикоррозионных покрытий на химическую аппаратуру и трубы, с вязкостью более 1,6 — для изготовления литьевых изделий с жесткими допусками (усадка при литье 0,3—0,5%). При футеровке крупногабаритных аппаратов

используется листовой пентапласт, который наклеивается на поверхность полярным клеем (например, эпоксидным) с последующей сваркой шва. При получении защитных покрытий по металлу — при толщине покрытия до 0,5 мм — используют метод вихревого или газопламенного напыления порошкообразного полимера. Покрытие меньшей толщины наносят распылением (или кистью) суспензии пентона в органических растворителях с последующим спеканием при 200—220 °С.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Простые полиэфиры сами не являются токсичными продуктами, их токсическое действие обусловлено присутствием продуктов деструкции полимеров и незаполимеризовавшихся мономеров. При деструкции полиформальдегида выделяется формальдегид, который вызывает заболевание верхних дыхательных путей, специфические поражения кожи в виде раздражений и утолщений. Деструкция пентона сопровождается образованием хлорангидридов алифатических кислот, фосгена, оксида углерода, формальдегида. Продукты его распада обладают выраженным раздражающим и специфическим действием. Наличие в газовой смеси хлорангидридов и альдегидов в концентрациях соответственно $6 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-7}$ кг/м³ вызывает у животных раздражение слизистой оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При испытании на животных при остром отравлении их продуктами термоокислительной деструкции наблюдается полнокровие внутренних органов с кровоизлиянием преимущественно в легкие и, кроме того, дистрофия почек. При хроническом отравлении нарушается антитоксическая функция печени.

Наибольшей токсичностью отличается производство полиэтиленоксида. При работе с этиленоксидом во избежание взрыва необходимо избегать близости нагретых поверхностей и открытого пламени, а также предупреждать возникновение статического электричества, искр и т. п. Пары этиленоксида крайне токсичны: в малых количествах они обладают наркотическим действием, в значительных — приводят к раздражению слизистых оболочек, удушью и отеку легких. Краткое пребывание в атмосфере, содержащей 0,025% (об.) этиленоксида, не является безвредным, и признаки отравления появляются через несколько часов. Предельно допустимая концентрация этиленоксида в воздухе $1 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ (1 г/м³), а порог восприятия запаха человеком 1,26 г/м³. Жидкий этиленоксид в присутствии влаги вызывает сильные ожоги. Такое же действие при попадании на кожу человека оказывает пропиленоксид, который менее токсичен, чем этиленоксид.

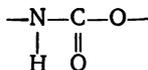
ЛИТЕРАТУРА

- Ениколопан С. Н., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., Химия, 1968. 279 с.
- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1975. 74 с.
- Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд. 2-е. М. — Л., Химия, 1966. 768 с.
- Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е./Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. М., Химия, 1975. т. I. 448 с.
- Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. Пер. с англ./Под ред. Н. С. Ениколопьяна. М., Мир, 1965. 479 с.

Глава IX.

ПОЛИУРЕТАНЫ

Полиуретанами называют высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы уретановые группировки

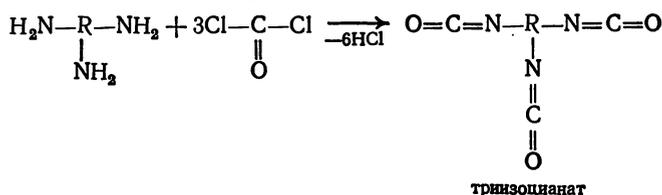
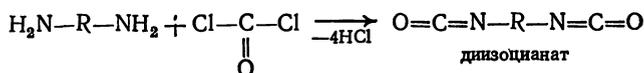


Наиболее распространенным методом синтеза полиуретанов является ступенчатая (миграционная) полимеризация ди- или полиизоцианатов с соединениями, содержащими две или несколько гидроксильных групп. В качестве таких гидроксилсодержащих соединений чаще всего используют простые или сложные полиэфиры. Получаемые в этом случае полиуретаны называют полиэфируретанами.

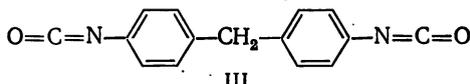
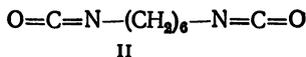
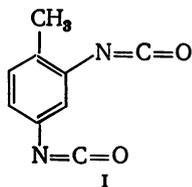
В настоящее время производство полиуретанов растет очень быстрыми темпами и достигло значительных масштабов, особенно в технически развитых странах.

Сырье для получения полиуретанов

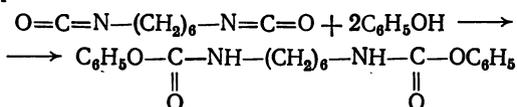
Изоцианаты. Промышленные способы получения алифатических и ароматических ди- и триизоцианатов основаны на фосгенировании соответствующих ди- и триаминов:



Наиболее широкое применение в производстве полиуретанов находят толуилен-2,4-диизоцианат (I), гексаметилендиизоцианат (II) и 4,4'-дифенилметандиизоцианат (III):

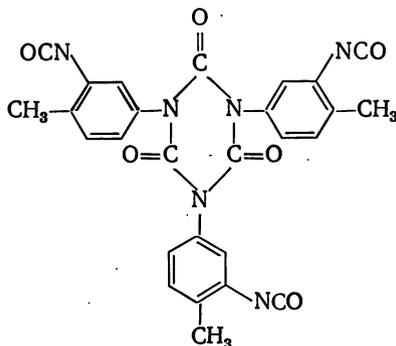


Иногда изоцианаты переводят в «скрытую» форму. Такие «скрытые», или «блокированные», изоцианаты получают, например, при взаимодействии изоцианатов с фенолами:



При нагревании до температуры выше 100 °С эти соединения распадаются на исходные компоненты. В качестве нелетучих «скрытых» полиизоцианатов применяют также продукты взаимодействия изоцианатов с триметилпропаном, капролактамом, фталамидом, 2-меркаптобензтиазолом и др.

В качестве исходных соединений с изоцианатными группами в последнее время используют продукты олиго- и циклотримеризации диизоцианатов. Например, олигомеры и тримеры изоцианатов



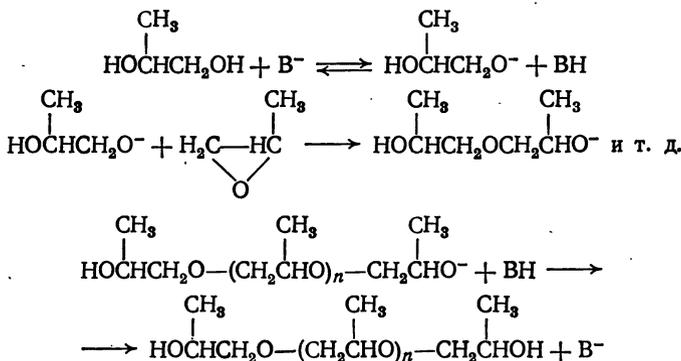
тример толуилен-2,4-диизоцианата

при реакции с гликолями, простыми и сложными полиэфирами образуют полиуретаны сетчатого строения. Использование олигомеров и тримеров изоцианатов имеет ряд технологических преимуществ, обусловленных их пониженной летучестью (меньшей, чем у диизоцианатов). При этом получают полиуретаны с более высокой теплостойкостью.

Гидроксилсодержание соединения. В качестве гидроксилсодержащих соединений используют простые и сложные полиэфиры, простые политиоэфиры, полиацетали, касторовое масло и его производные, а также низкомолекулярные гликоли.

Полиоксипропилендиол — простой полиэфир с концевыми гидроксильными группами — получают полимеризацией пропиленоксида в присутствии ще-

дочей или алкоголятов щелочных металлов. В качестве исходного гидроксилсодержащего соединения используют пропиленгликоль или дипропиленгликоль. Полимеризация протекает по схеме



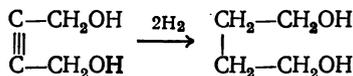
где В⁻ — гидроксил- или алкоголят-ион.

Полиоксипропиленгликоли получают из пропиленоксида и низкомолекулярных трехатомных спиртов — триметилпропана, глицерина и гексантиола-1,2,6 — в присутствии щелочи или алкоголята соответствующего спирта. На основе пропиленоксида или смеси этиленоксида и пропиленоксида и многоатомных спиртов (пентаэритрит, сорбита, маннита, левоглюкозана, дульцита и др.) получают полифункциональные простые полиэфиры, содержащие более трех гидроксильных групп. В качестве гидроксилсодержащих соединений используют также простые полиэфиры, получаемые путем полимеризации тетрагидрофурана, совместной полимеризацией тетрагидрофурана с пропиленоксидом и продукты типа О-пропилглицерина.

Для синтеза сложных полиэфиров обычно используют адипиновую и себациновую кислоты, фталевую кислоту и ее ангидрид, а из многоатомных спиртов — диолы (этилен-, пропилен- и диэтиленгликоли) и триолы (глицерин, гексантиол-1,6,6 и триметилпропан). Введение избытка многоатомного спирта приводит к обрыву цепи и получению низкомолекулярного полиэфира с высоким содержанием гидроксильных групп. При большом избытке многоатомного спирта получают продукты более высокой молекулярной массы с уменьшенным содержанием гидроксильных групп. В производстве полиуретанов применяют в основном сложные полиэфиры молекулярной массы 800—2100.

Из низкомолекулярных гликолей наибольшее применение в производстве полиуретанов нашел бутиленгликоль. На основе гликолей, содержащих *n*-фениленовые и 1,4-циклогексеновые группы, можно получать полиуретаны с повышенной температурой плавления и большей водостойкостью, но они не нашли широкого применения в технике.

В промышленности бутиленгликоль (бутандиол-1,4) получают гидрированием бутиндиола-1,4, в водном растворе при 20—30 МПа и 110—130 °С над катализатором Ni/Cu/Mg/SiO₂



Особенности процессов синтеза полиуретанов

Процесс образования полиуретанов может протекать как в массе, так и в среде растворителей (хлорбензол, толуол, диметилформамид и др.)

• Линейные полиуретаны на основе низкомолекулярных гликолей обладают способностью к волокнообразованию; при вытяжке за счет ориентации макромолекул и увеличения степени кристалличности полимера происходит упрочнение волокон.

Прочность линейных полиуретанов обусловлена в значительной степени наличием водородных связей, возникающих между полярными карбонильными и иминными группами соседних макромолекул. Уменьшение количества таких межмолекулярных водородных связей способствует снижению степени кристалличности полимера, а следовательно и снижению его температуры размягчения и механической прочности.

• Атомы кислорода в главных цепях полиуретанов вызывают снижение температуры плавления (размягчения) линейных полиуретанов и улучшают их растворимость в органических растворителях. Присутствие атомов кислорода в цепи придает полиуретанам эластичность (гибкость) и, следовательно, улучшает перерабатываемость в изделия. Полиуретаны имеют низкое влагопоглощение, достаточную морозостойкость, хорошие адгезионные свойства и высокую износостойкость. Все эти свойства обусловили широкое применение полиуретанов в народном хозяйстве.

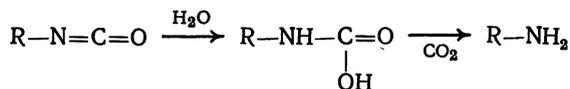
Из полиуретанов изготавливают эластичные, стойкие к старению волокна и пленки. Для получения защитных покрытий и эмалирования проводов, в производстве мебели и обуви используют полиуретановые клеи и лаки, обладающие высокой теплоустойкостью, водо- и атмосферостойкостью. Находят применение полиуретановые компаунды — многокомпонентные системы, наполненные минеральными или органическими наполнителями, перерабатываемые методом свободной заливки и не требующие обычно для отверждения дополнительного нагрева. Полиуретановые эластомеры на основе олигомерных простых и сложных полиэфирполиолов с молекулярной массой 1000—3000 обладают масло- и бензостойкостью, высокой эластичностью, сочетающейся с довольно большой прочностью (относительное удлинение при разрыве 500—1000%, разрушающее напряжение при растяжении 19,6—49,0 МПа). Полиуретановые эластомеры отличаются высокой стойкостью к истиранию, что очень важно при эксплуатации таких изделий, как шины, конвейерные ленты для горнодобывающей промышленности и т. п.

Однако основное применение полиуретаны находят в производстве пенополиуретанов.

ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ

Пенополиуретаны получают взаимодействием ди- или полиизоцианатов с простыми или сложными гидроксилсодержащими полиэфирами в присутствии воды и катализаторов. Вспенивающим агентом служит диоксид углерода, выделяющийся в ре-

зультате реакции изоцианатов с водой:



В качестве катализаторов в большинстве случаев применяют третичные амины и оловоорганические соединения. Кроме указанных компонентов в рецептуры пенопластов вводят вспомогательные вещества — стабилизаторы пены, дополнительные вспенивающие агенты (например, фреоны), красители и др.

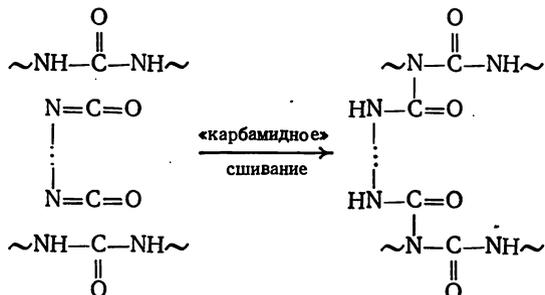
Пенополиуретаны можно разделить на две группы: эластичные пенопласты на основе полиэфиров линейного или слегка разветвленного строения и жесткие пенопласты на основе сильно разветвленных полиэфиров, образующих полимеры с большей степенью сшивания.

Плотность вспененных полиуретанов регулируют, изменяя содержание воды. Чем больше вводится воды, тем меньше кажущаяся плотность пены. Например, при получении эластичных пенополиуретанов с кажущейся плотностью 32 кг/м³ приблизительно 75% изоцианатных групп реагирует с водой и лишь около 25% взаимодействует с гидроксильными группами полиэфира.

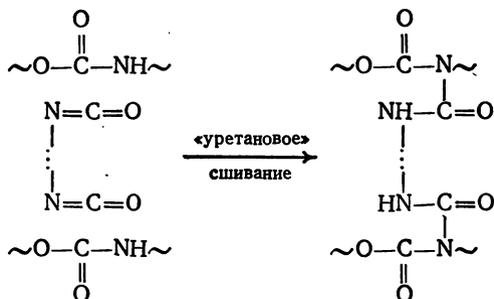
В результате протекания побочных реакций при синтезе пенополиуретанов наряду с уретановыми образуются и другие связи. Так, первичная аминогруппа, образующаяся при взаимодействии изоцианатов с водой, способна вступать в реакцию с изоцианатной группой:



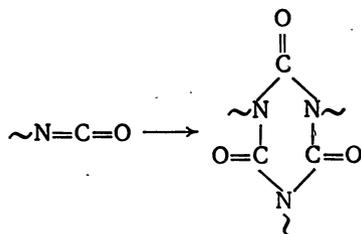
Продуктом реакции является замещенный карбамид, который содержит подвижный атом водорода при азоте и способен взаимодействовать с изоцианатами, вследствие чего при повышенной температуре может происходить сшивание отдельных макромолекул полимера («карбамидное» сшивание):



• Поперечные связи могут образовываться также при взаимодействии изоцианатных и уретановых групп



а также при тримеризации изоцианатных групп, остающихся в макромолекулах, в замещенные изоцианураты:



В промышленности пенополиуретаны получают двумя способами: одностадийным и двухстадийным. По одностадийному способу все компоненты — диизоцианат, полиэфир, воду, катализатор, стабилизатор, эмульгатор — перемешивают в реакционном аппарате с мешалкой. Пенообразование наступает сразу же, подъем пены начинается приблизительно через 10 с и завершается через 1—2 мин. Отверждение пены продолжается от нескольких часов до суток.

По двухстадийному, или форполимерному, способу сначала проводят реакцию полиэфира с некоторым избытком изоцианата. К полученному форполимеру добавляют на второй стадии при перемешивании воду, катализатор, стабилизатор и эмульгатор.

Эластичные пенополиуретаны

Эластичные пенополиуретаны выпускают на основе сложных и простых полиэфиров. Наиболее распространенным их представителем является поролон. Сырьем для его производства служит сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и небольших количеств триметилолпропана, смесь толуилен-2,4- и толуилен-2,6-диизоцианатов (65 : 36), а также вода.

Технологический процесс получения поролона блочным способом (рис. IX.1) состоит из стадий подготовки сырья, вспени-

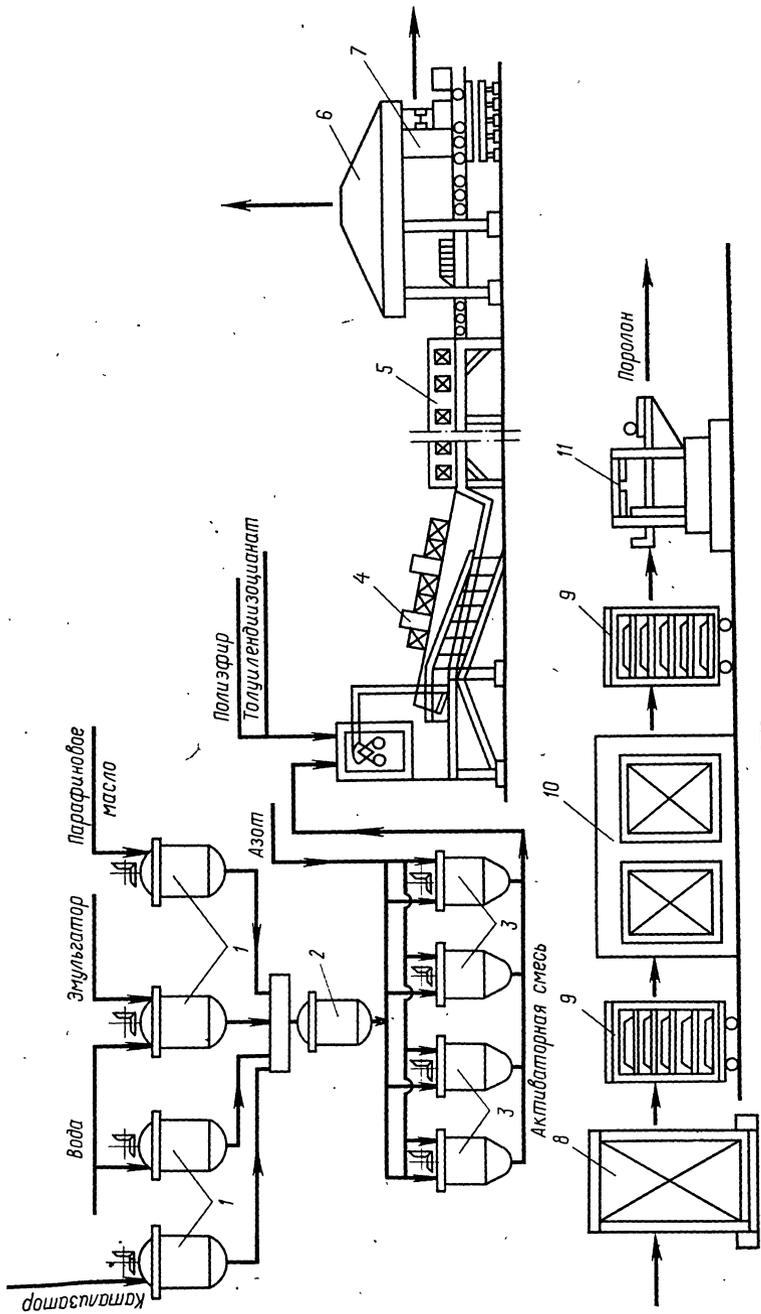


Рис. IX.1. Схема процесса производства поролон:

1 — емкости компонентов активаторной смеси; 2 — весовой мерник; 3 — смесители активаторной смеси; 4 — машина УБТ-65; 5 — рольгангов транспортёр; 6 — сушильная камера; 7 — машина для нарезки блоков; 8 — штабелер; 9 — штабелер; 10 — камера вызревания; 11 — резательный станок.

вания полиуретана, изготовления, вызревания и переработки поролоновых блоков.

Подготовка сырья заключается в приготовлении активаторной смеси. Смесь готовят в смесителях 3, в которые из промежуточных емкостей 1 через мерник 2 подают катализатор (диметиланилин), эмульгатор (натриевые соли сульфокислот); добавку, регулирующую размер пор (парафиновое масло), и воду.

Приготовленную активаторную смесь, сложный полиэфир и смесь толуилендиизоцианатов непрерывно вводят в смесительную головку машины УБТ-65 (4). Полученная смесь через сливной патрубок поступает тонкой струей на непрерывно движущуюся бумажную форму, в которой образуется пена.

Спенивание происходит без подвода тепла и заканчивается примерно через 1 мин. Форма с пеной передвигается на транспорте через туннель с сильной вентиляцией, где из пены интенсивно выделяются газы. При выходе из туннеля форма попадает на рольганг 5, с которого поступает в сушильную камеру 6, а затем в машину 7 для нарезки блоков. Блоки укладываются штабелером 8 на этажерки 9 и передаются в камеру 10 на вызревание. При этом реакции между компонентами пены заканчиваются, пена отверждается и приобретает необходимую прочность. Вызревание продолжается около 12—24 ч при непрерывном обдувании блоков воздухом комнатной температуры.

Готовые блоки перерабатывают на резательных станках 11 в листы и упакуются.

Некоторые свойства пенополиуретанов в зависимости от состава композиции (I—IV) приведены ниже:

Состав композиции, масс. ч.	I	II	III	IV
Полиэфир	100	100	100	100
Толуилендиизоцианат	45	39	39	31
Вода	6,0	5,0	2,5	1,8
Катализатор	1,0	1,0	0,5	0,5
Эмульгатор	4,2	2,0	1,0	1,0

Основные физико-механические показатели эластичных пенополиуретанов приведенных выше композиций:

	I	II	III	IV
Кажущаяся плотность, кг/м ³	25	34	50	59
Разрушающее напряжение, МПа				
при растяжении	0,34	0,17	0,20	0,21
при сжатии (с изгибом на 25%)	0,0055	0,0062	0,011	0,013
Относительное удлинение при разрыве, %	398	450	400	350

Эластичные пенополиуретаны имеют высокие тепло- и звукоизоляционные показатели, хорошие диэлектрические и амортизационные свойства. Они способны склеиваться с деревом, металлами, бумагой, тканями и т. п. Эластичные пенополиуретаны на основе сложных полиэфиров имеют более высокую прочность при растяжении, стойкость к окислительному старению, воздействию масел и растворителей, но меньшую упругость и морозостойкость и меньшую стойкость к старению во влажных условиях, чем эластичные пенополиуретаны на основе простых полиэфиров.

Эластичные пенопласты с закрытыми порами применяют для изготовления поплавковых изделий, механических опор, теплоизоляции для работы при низких (жидкий азот) и относительно высоких (до 120 °С) температурах. Пенопласты с открытыми порами используют для производства губок, подушек, сидений, звукоизоляционных материалов и т. д.

Все большее применение находят интегральные пенополиуретаны, имеющие плотную поверхностную пленку и вспененную сердцевину, причем все изделие образуется за один цикл заливки.

Жесткие пенополиуретаны

Жесткие пенополиуретаны получают главным образом методами заливки и напыления. По первому методу процесс проводят следующим образом.

При повышенной температуре и перемешивании готовят смесь полиэфира с катализатором, эмульгатором и водой. После выдержки при 30 °С в течение 20—30 мин в смесь добавляют толуилендиизоцианат и перемешивают массу 1—2 мин. При этом температура массы повышается на 5—10 °С, возрастает ее вязкость и происходит частичное вспенивание. Затем массу разливают в ограничительные формы, соответствующие конфигурации изделий. Вспенивание продолжается 30—35 мин. В течение этого времени форма заполняется пенопластом, который приобретает необходимую твердость и ячеистую структуру.

Для получения пенополиуретанов методом напыления на поверхность различных материалов применяют передвижную малогабаритную установку, которая состоит из обогреваемых емкостей для компонентов, шестеренчатых насосов и пистолета-распылителя с мешалкой. Толщина напыляемого слоя составляет 5—50 мм, кажущаяся плотность — от 35 до 200 кг/м³.

Физико-механические показатели некоторых марок жестких пенополиуретанов на основе сложных полиэфиров (продуктов взаимодействия двухосновных кислот с многоатомными спиртами, содержащими свободные гидроксильные и карбоксильные группы) и диизоцианатов (смеси толуилен-2,4 и толуилен-2,6-диизоцианатов) приведены ниже:

Кажущаяся плотность, кг/м ³	60	100	200
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	0,20	0,78	2,45
Ударная вязкость, кДж/м ²	0,48	0,39	0,59
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,024	0,031	0,057
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ¹⁰ Гц	1,05	1,1	1,23
Усадка (линейная) за 24 ч, %	0,6	0,3	0,5
	(при 130 °С)	(при 150 °С)	(при 170 °С)
Верхний предел рабочих температур, °С	100	130—150	170
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ²	0,2	0,1	0,1

Жесткие полиуретаны характеризуются хорошей формоустойчивостью, имеют высокие тепло- и звукоизоляционные показатели. Они устойчивы к действию кипящей воды, бензина, керосина, смазочных масел, водных растворов солей, этилового спирта и т. п. Пенопласты легко очищаются мыльной водой; они противостоят плесени и гниению. Жесткие полиуретановые пенопласты имеют хорошие электроизоляционные свойства. Кроме того, они проявляют высокую адгезию к дереву, металлу, тканям и другим материалам. Небольшая плотность и малая способность к водопоглощению позволяют использовать жесткие пенополиуретаны для изготовления незатопляемых лодок и понтонов, а также трехслойных и многослойных конструкций, отличающихся высокой теплостойкостью, вибростойкостью и проницаемостью для электромагнитных волн. Жесткие пенополиуретаны применяются в строительстве, авиа-, авто- и судостроении, холодильном деле и т. д. Для улучшения свойств пенополиуретанов и для снижения их стоимости широко используют различные наполнители (стеклянное волокно, стекломаты и др.).

Полиуретановыми пенопластами заполняют зазоры в бетоностроениях и полости при изготовлении дверей и оконных рам, производят отделку колпаков, радаров, тропических шлемов, несущих плоскостей и кабин самолетов и др.

Литьевые изделия

Для получения литьевых изделий используют линейные полиуретаны на основе гексаметилендиизоцианата и бутиленгликоля. Из полиуретанов с молекулярной массой 13 000—15 000 вырабатывают волокна. Из более высокомолекулярных продуктов литьем под давлением изготавливаются различные детали.

Физико-механические показатели изделий из литьевых полиуретанов приведены ниже:

Кажущаяся плотность, кг/м ³	1210
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	49,0—58,7
при сжатии	78,4—83,2
при изгибе	69,0—78,4
Ударная вязкость, кДж/м ²	49,4
Температура плавления, °С	176—180
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,31
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	1·10 ¹⁴ —2·10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,014—0,020
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	4,5—4,8
Электрическая прочность, кВ/мм	20—25
Усадка при литье, %	1,0—1,2
Водопоглощение (максимальное), %	2

Линейные полиуретаны перерабатывают в изделия (пленки, листовые материалы, тонкие пластины) при 180—185 °С. Изде-

лия могут работать длительное время при 100—110 °С и высокой влажности; их применяют в радио- и электротехнической промышленности.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При производстве пенополиуретанов воздух может быть загрязнен толуилендиизоцианатом, особенно при получении пенополиуретанов методом напыления. Толуилендиизоцианат является токсичным веществом, оказывающим раздражающее действие на кожу, слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. Толуилендиизоцианат — аллерген, который может вызывать бронхиальную астму и экземы. Симптомы отравления проявляются в кашле, за грудиных болях и хрипах в легких. Процессы приготовления смесей, получения и вызревания блоков полиуретанов должны проводиться в вентилируемых помещениях.

ЛИТЕРАТУРА

- Вандерберг Э.* Пластмасса в промышленности и в технике. М., Машиностроение, 1964. 196 с.
- Домброу Б. А.* Полиуретаны. М., Госхимиздат, 1961. 152 с.
- Кафенгауз А. П., Юдичева Е. И.* — В кн.: Пенопласты. М., Оборонгиз, 1960, с. 117; *Павлов В. В., Горячев М. С., Дурасова Т. Ф.* Там же, с. 131.
- Коршак В. В., Фрунзе Г. М.* Синтетические гетероцепные полиамиды. М., изд-во АН СССР, 1962. 523 с.
- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П.* Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1975. 74 с.
- Лосев И. П., Тростянская Е. Б.* Химия синтетических полимеров. Изд. 2-е. М., Химия, 1971. 615 с.
- Николаев А. Ф.* Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд. 2-е, М. — Л., Химия, 1966. 768 с.
- Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.* Химия полиуретанов. Пер. с англ./Под ред. Х. М. Энтелиса. М., Химия, 1968. 470 с.
- Керча Ю. Ю.* Физическая химия полиуретанов. Киев, Наукова думка, 1979, 220 с.
- Берлин А. А., Шутов Ф. А.* Упрочненные газонаполненные пластмассы. М., Химия, 1980. 192 с.
- Композиционные материалы на основе полиуретанов.* Пер. с англ./Под ред. Ф. А. Шутова. М., Химия, 1982. 214 с.
- Дементьев А. Г., Тараканов О. Г.* Структура и свойства пенопластов. М., Химия, 1983. 208 с.
- Берлин А. А., Шутов Ф. А.* Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М., Химия, 1977, 116 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Основным направлением в развитии производства пластических масс является улучшение технико-экономических показателей, которое достигается увеличением единичной мощности технологических агрегатов, выбором наилучших химических и аппаратурных технических решений по их реализации, обеспечением эффективного управления агрегатами и производством в целом.

Решение комплекса проблем, связанных с созданием промышленных процессов, основано на количественном предсказании поведения процесса в тех или иных аппаратурно-технологических условиях. Это предсказание осуществляется путем моделирования — исследования технологического процесса на его модели. С помощью моделирования решаются следующие проблемы:

- 1) исследование возможности и способов реализации процесса в промышленных условиях;
- 2) оптимизация или выбор наилучшего варианта реализации процесса в промышленных масштабах.

Первая проблема требует последовательного решения следующих задач:

- 1) масштабирование химических реакторов — предсказание поведения процесса в реакторах различных размеров и типов;
- 2) исследование устойчивости процессов в реакторах;
- 3) исследование возможности управления (управляемости) реакторов.

Вторая проблема требует:

- 1) формулирования критериев оптимизации;
- 2) формулирования ограничений в реализации процесса;
- 3) исследования вариантов реализации процесса и выбора наилучшего варианта в соответствии с критериями оптимизации и ограничениями.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МОДЕЛИРОВАНИИ

Под «моделью» понимается материальный или идеальный объект, используемый для изучения моделируемого объекта. Количество связей или взаимодействий элементов, составляющих моделируемый объект, очень велико, поэтому отражение всех связей объекта возможно лишь на нем самом. Модель же учитывает только некоторые из взаимодействий, и именно те, которые соответствуют цели моделирования, т. е. назначению модели. Моделируемый объект состоит из элементов, различаю-

щихся по уровням структурной организации. При этом внутренние связи (взаимодействия) каждого уровня не влияют непосредственно на взаимодействия других уровней. Это обуславливает возможность изучения объекта на различных уровнях структурной организации и их отражения с помощью моделей.

Применяются два типа моделей: физические и математические. *Физические модели* применяются тогда, когда необходимо рассмотреть взаимодействия одного уровня структурной организации. С помощью математического описания процесса в объекте и модели находят безразмерные комплексы переменных, называемые *критериями подобия*. Выбирая соотношения переменных так, чтобы, с одной стороны, было обеспечено «подобие» объекта и модели, т. е. равенство критериев для объекта и модели, а с другой стороны, удобство реализации модели, создают физическую модель и исследуют ее экспериментально. Затем пересчитывают полученные результаты на условия объекта. Примером такого подхода является моделирование процессов гидродинамики и теплообмена.

При моделировании химико-технологических процессов приходится учитывать взаимодействие по крайней мере двух уровней структурной организации: микроуровня — химическое превращение и макроуровня — процессы тепло- и массообмена. При этом невозможно одновременно обеспечить равенство всех критериев подобия для модели и объекта (критерии оказываются «несовместными») и провести физическое моделирование.

Математическое моделирование заключается в синтезе математического описания сложного объекта из математических описаний его элементов и в исследовании полученного математического описания сложного процесса.

При получении математических описаний различных объектов обычно применяют два принципиально различных подхода: формально-статистический и неформальный.

Формально-статистический подход заключается в том, что, не учитывая структуры (механизма) взаимодействий объекта, строят формальное описание связи его входов и выходов. Такое описание удобно для построения, и оно достаточно просто, если по существу процессов, протекающих в объекте, можно ожидать однозначности такой связи. Это условие часто выполняется при рассмотрении только одного уровня структурной организации. Например, широко применяется описание кинетики с помощью брутто-констант скорости и формальных порядков по реагентам.

Применение этого подхода имеет два существенных недостатка. Во-первых, такое описание пригодно только для той области условий, для которой оно было получено, и экстраполяция (распространение) описания для другой области может привести к большим ошибкам. Во-вторых, если процесс достаточно сложен (например, при описании кинетики химического процесса, в котором участвует более двух исходных реагентов),

требуется очень большой объем экспериментальных данных для составления описания.

Неформальный подход к математическому описанию состоит в учете взаимодействий объекта. Этот учет проявляется прежде всего в определенности и физической обоснованности формы математического описания. Для получения неформальных описаний необходимо знание теории процесса.

Состояние многих отраслей науки, в том числе химии и химической технологии полимеров, еще таково, что хотя известны принципиальные закономерности процессов, но не известны их количественные характеристики. Эти количественные характеристики являются параметрами моделей, которые необходимо определить по экспериментальным данным.

При известных формах взаимодействий при неформальном подходе к построению математических описаний требуется меньший объем экспериментальных данных и появляется возможность экстраполяции модели за область экспериментальных условий, в которых получены ее параметры, если закономерности при этом не изменяются.

При практической работе в области математического моделирования полимеризационных процессов оба эти способа широко применяются, дополняя друг друга.

Исследование математического описания производится аналитически или численно, с применением вычислительной техники. Только благодаря применению вычислительной техники стала возможной практическая реализация математического моделирования химико-технологических процессов: от обработки большого объема экспериментальной информации при получении параметров математического описания до решения задач, связанных с рассмотрением вариантов реализации химико-технологических процессов и оптимизацией.

СТРУКТУРА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТОРА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рассмотрим структуру математической модели реактора для полимеризации. Для упрощения будем считать, что реакционная среда (раствор полимер — мономер — растворитель) гомогенна (рис. X.1).

Низшим по масштабу взаимодействий уровнем структурной организации, который обычно рассматривают при математическом моделировании химико-технологических процессов, является уровень молекулярных взаимодействий, в результате которых происходят химические превращения (уровень I).

Следует отметить, что рассматривается именно уровень молекулярных взаимодействий, которые зависят только от температуры и концентраций реагентов и не зависят от таких факторов, как перемешивание, конструкция реактора и т. п.

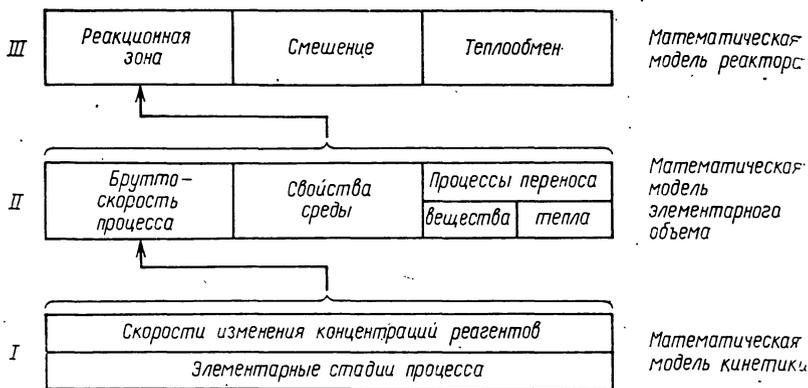


Рис. X.1. Структура математической модели реактора для гомогенной полимеризации.

Описание уровня молекулярных взаимодействий производится с помощью систем стехиометрических и кинетических уравнений для отдельных стадий процесса. Существенной особенностью процессов полимеризации является их цепной характер и бесконечно большое число промежуточных и конечных продуктов. Поэтому полимеры характеризуются статистическими распределениями макромолекул по длине и степени разветвленности. Часть системы кинетических уравнений, описывающая изменения концентраций макромолекул различной длины и степени разветвленности, имеет бесконечно большой порядок.

При описании реакторов для полимеризационных процессов в реакционном объеме выделяют элементарные объемы, для которых градиентом концентраций и температур можно пренебречь (уровень II). Это второй уровень математической модели реактора для полимеризации. Для элементарного объема рассматривают процессы химического превращения, процессы обмена веществ и тепла с соседними элементарными объемами.

Описание этого уровня взаимодействия производится в общем случае с помощью систем дифференциальных уравнений в частных производных.

На этом уровне не нужна подробная, как на первом уровне, кинетическая модель процесса, а нужен результат укрупнения содержащейся в ней информации. Прежде всего необходимо знать брутто-скорость процесса для определения концентрации полимера и тепловыделения в элементарном объеме, а также усредненные молекулярные характеристики полимера (средние молекулярные массы, которые рассчитывают по моментам молекулярно-массовых распределений) — для определения теплофизических и реологических свойств среды, на основании которых находят коэффициенты тепло- и массообмена между элементарными объемами.

Третий уровень математической модели реактора для полимеризации — описание реакционной зоны в целом и описание взаимодействия реакционной зоны с теплообменными и транспортирующими устройствами (уровень III). Описание этих взаимодействий производят заданием уравнений граничных и начальных условий для системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение элементарного объема реакционной зоны.

Далее при моделировании реакторов для полимеризации проводят описание связанных с реакционной зоной теплообменных и транспортирующих устройств и других аппаратов, образующих полимеризационный агрегат. При этом обычно не требуется вся информация о состоянии реакционной зоны, необходима лишь информация о характеристиках потоков вещества и энергии на входе и выходе из реакционной зоны (потоках массы, концентрациях реагентов и температур веществ в этих потоках, молекулярных характеристиках полимера, обуславливающих реологические свойства растворов и определяющих возможность транспортирования растворов).

Таким образом, задачей исследователя является построение математических описаний уровней структурной организации, их исследование и укрупнение информации при переходе от описания низшего уровня к высшему в соответствии с целью моделирования каждого уровня.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

В соответствии со структурой математической модели реактора первый уровень описания составляет модель кинетики процесса полимеризации. Цель построения математического описания с точки зрения создания промышленных реакторов — обеспечить возможность расчета брутто-скорости процесса и определения свойств получаемого продукта.

Описание кинетики любого процесса полимеризации может быть представлено блок-схемой (рис. X.2).

Блок «баланс по мономеру» содержит уравнение, учитывающее расход мономера на реакции роста, инициирования и передачи цепи.

Блок «образования первичных активных радикалов» содержит описание совокупности реакций иницирующих веществ I в присутствии (иногда при участии) мономера M других веществ X (агентов передачи цепи, ингибиторов), приводящих к образованию первичных активных центров полимеризации (радикалов) R·. В зависимости от типа инициирования этот блок может иметь различные описания. Поскольку число реагентов — конечная величина, это описание представляет собой конечную систему дифференциальных уравнений.

Блок «рост и ограничение цепи» практически для любого процесса содержит описания реакций роста, передачи цепи на

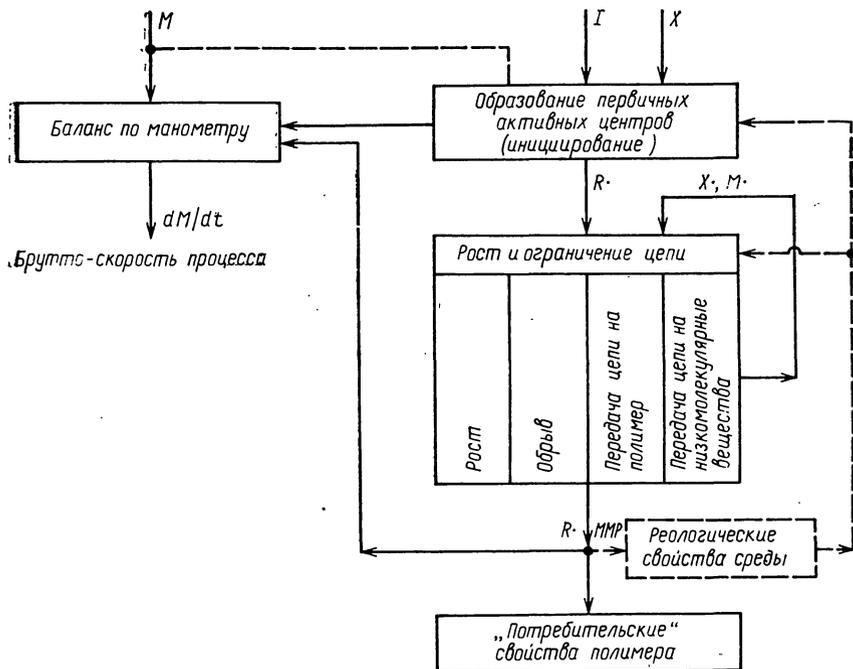


Рис. X.2. Блок-схема модели кинетики полимеризационного процесса.

полимер, низкомолекулярные вещества (агенты передачи цепи, мономер), а также реакции обрыва цепи. Внутри- и межмолекулярный перенос цепи происходят главным образом в процессах радикальной полимеризации. Описание этого блока представляет собой бесконечную систему дифференциальных уравнений — материальных балансов по макромолекулам различной длины и с различными количествами активных центров, длинных и коротких ветвей. При передаче цепи осуществляется повторное инициирование активными центрами (радикалами), образовавшимися из агента передачи цепи и мономера.

Выходом этого блока является изменение во времени молекулярно-массового распределения полимерных цепей или моментов распределения, т. е. молекулярных свойств полимера.

«Потребительские» свойства полимера (реологические, физико-механические, оптические, электрические) зависят от молекулярной структуры полимеров. Эта связь еще недостаточно изучена. Имеются описания зависимости некоторых свойств от моментов молекулярно-массовых распределений, полученные путем формальной обработки экспериментальных данных. Для неразветвленных полимеров, например, установлено, что вязкость расплава пропорциональна среднечисловой молекулярной массе в степени 3,4.

На блок-схеме показано обратное влияние реологических свойств реакционной среды на процессы иницирования, роста и ограничения цепи, которое проявляется при рассмотрении кинетики производственных процессов при глубоких превращениях мономера.

Наличие такого полного неформального описания кинетики полимеризационного процесса позволяет, исследуя описание на ЭВМ, найти различные технологические условия (температурные режимы, концентрации исходных реагентов), позволяющие получить продукт с заданными свойствами.

Главной трудностью при использовании неформального описания кинетики полимеризационного процесса (см. рис. X.2) является отсутствие точной информации о константах скоростей реакции иницирования, роста и ограничения цепи. Обычно (из литературных источников) известны лишь порядки констант реакций. Определение констант проводят по экспериментальным данным. Кинетические константы подбирают так, чтобы получить наилучшее совпадение результатов расчета по математической модели с экспериментальными данными.

Задача определения констант неформального описания кинетики полимеризационного процесса является сложной задачей вычислительной математики. Ее обычно решают специалисты-математики. Задачей химика-технолога является получение экспериментальных данных по кинетике процесса и связи молекулярных и «потребительских» свойств полимера. Изучение кинетики процессов полимеризации проводят в устройствах, в реакционных пространствах которых практически исключается возникновение градиентов концентраций и температур. Это позволяет считать, что полученные данные характеризуют только процесс химического превращения и что влияние процессов тепло- и массообмена исключено.

Для определения кинетических констант необходима экспериментальная информация, представляющая собой зависимости концентраций мономера, иницирующих полимеризацию веществ и ММР (или моментов ММР), от времени периодического процесса при различных температурах реакционной среды и концентрациях исходных реагентов.

Большая трудоемкость получения такой экспериментальной информации, отсутствие количественных данных о связи «потребительских» и молекулярных свойств полимеров и трудности получения и использования неформальных описаний являются причинами того, что в настоящее время подробные неформальные описания кинетики полимеризационных процессов применяются еще редко. По мере накопления и обобщения экспериментального материала следует ожидать постепенного перехода к широкому применению неформальных описаний.

При переходе к описанию элементарного объема реакционной зоны кинетическая информация может быть укрупнена, так как на этом уровне описания необходимо знать главным

образом зависимость брутто-скорости процесса (скорости изменения концентрации мономера) и средних молекулярных масс полимера от текущих значений концентраций мономера и иницирующих веществ и температуры.

Поэтому при разработке промышленных процессов полимеризации в настоящее время чаще применяют формальные или полуформальные (опирающиеся на упрощенные представления о механизме процесса) математические описания.

Построение таких упрощенных описаний удобно рассмотреть на примерах типичных и широко распространенных процессов получения полистиролов (см. гл. III).

Математическое описание брутто-скоростей реакций и молекулярной массы полимера при гомополимеризации стирола и привитой сополимеризации стирола к каучуку

При термическом иницировании все элементарные стадии процесса зависят только от концентрации мономера и температуры процесса. Поэтому для расчетов брутто-скорости процесса и средней молекулярной массы полимера используются формальные описания их зависимостей от температуры и конверсии мономера.

Кинетику блочных процессов часто изучают путем полимеризации в ампулах в изотермических условиях. Получают зависимости конверсии мономера и средней молекулярной массы полимера от времени полимеризации при постоянной температуре.

Зависимости конверсии мономера x от времени процесса t представляют собой кривые, асимптотически стремящиеся к 1 при времени полимеризации, стремящемся к бесконечности. Такие зависимости $x(t)$ удобно аппроксимировать кинетическими уравнениями, в которых использован формальный порядок реакции по мономеру:

$$\frac{dx}{dt} = K(T) (1 - x)^n \quad (1)$$

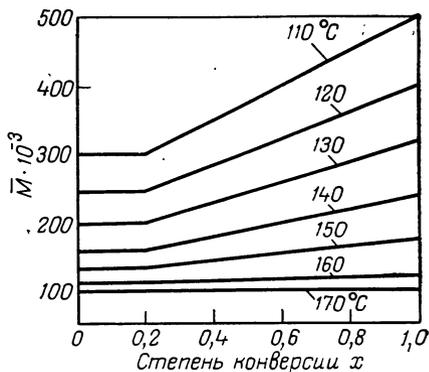
где $K(T) = K_0 \exp(-E/RT)$ — константа брутто-скорости процесса.

Определение параметров K_0 , E , n проводят путем их поиска, стремясь свести к минимуму функционал:

$$F = \sum_{i=1}^N (x_i - x_{эi})^2 \quad (2)$$

где x_i — рассчитанное по уравнению (1), а $x_{эi}$ — экспериментальное значение конверсии для соответствующих моментов времени t_i ; N — число экспериментальных точек.

Рис. X.3. Зависимость средневязкостной молекулярной массы полистирольной матрицы ударопрочного полистирола от степени конверсии и температуры.



Для рассматриваемых процессов полимеризации стирола хорошей (в смысле $F_{\text{мин}}$) аппроксимации экспериментальных данных не достигается, если применять постоянный для всех конверсий порядок скорости реакции n .

Хорошая аппроксимация получается при порядке n реакции, принимающем в зависимости от интервала конверсий значения 0, 1, 2:

$$\frac{dx}{dt} = \begin{cases} K(T)(1-x_1) & \text{при } x \leq x_1 (n=0) \\ K(T)(1-x) & \text{при } x_1 < x \leq x_2 (n=1) \\ K(T)(1-x)^2/(1-x_2) & \text{при } x > x_2 (n=2) \end{cases} \quad (3)$$

Для гомополимеризации стирола $K_0 = 3,61 \cdot 10^9 \text{ ч}^{-1}$, $E = 77,4 \text{ кДж/моль}$,

$$x_1 = 0,814 - 0,0021(T - 273); \quad x_2 = 1 \quad (3a)$$

Для привитой сополимеризации стирола к каучуку

$$\begin{aligned} K_0 &= 1,91 \cdot 10^{11} \text{ ч}^{-1}; & E &= 91,6 \text{ кДж/моль} \\ x_1 &= 0,695 - 0,0025(T - 273) \\ x_2 &= 1,583 - 0,006(T - 273) \end{aligned} \quad (3б)$$

Средневязкостная молекулярная масса гомополистирола при температурах 110—150 °С не зависит от конверсии и может быть рассчитана по формуле

$$\bar{M} = 21,4 \exp(3820/T) \quad (4)$$

Средневязкостная молекулярная масса ударопрочного полистирола (привитого сополимера стирола к каучуку) существенно зависит от конверсии (рис. X.3). Эта зависимость в интервале температур 110—150 °С может быть описана уравнением (при постоянной температуре)

$$\bar{M} = M_0 + a(x - 0,19) \quad (5)$$

где $M_0 = 31,3 \exp(3500/T)$;

$$a = \begin{cases} 0 & \text{при } x \leq 0,19 \\ 2,17 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^3 T & \text{при } x > 0,19 \end{cases}$$

Выражения (4) и (5) дают усредненные значения молекулярной массы продукта при изменении конверсии в широких

пределах от 0 до x_k и при $T = \text{const}$

$$\bar{M} = \frac{1}{x_k} \int_0^{x_k} M(x_k, T) dx \quad (6)$$

где $M(x, T)$ — «мгновенное» значение молекулярной массы полимера, полученное при малом изменении конверсии от x до $x + \Delta x$.

Дифференцируя уравнение (6) по x_k , можно получить выражение для расчета $M(x, T)$:

$$M(x, T) = M_0 + a(2x - 0,19)$$

Для расчета молекулярной массы продукта, полученного при любом температурном режиме $T(t)$, следует решить совместно уравнение (3) и уравнение

$$\frac{d\bar{M}}{dt} = [M(x, T) - \bar{M}] \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (7a)$$

при начальных условиях $t=0$, $x=x_n$, $\bar{M}=\bar{M}_n$. Уравнение (7a) также получается из уравнения (6).

Если процесс реализуется при ступенчатом изменении температуры (k ступеней, причем на каждой i -й ступени $T_i = \text{const}$ и $x = x_i$), то молекулярная масса может быть рассчитана по формуле

$$\bar{M}_k = \frac{1}{x_k} \sum_{i=1}^k M(x_i, T_i) (x_i - x_{i-1}) \quad (76)$$

Эмпирические зависимости некоторых «потребительских» свойств ударопрочного полистирола от средневязкостной молекулярной массы полимера имеют вид:

ударная вязкость

$$a = 9,45 \cdot 10^{-8} \bar{M}^{0,54}$$

разрушающее напряжение при растяжении

$$\sigma = 1,22 \bar{M}^{0,44}$$

показатель текучести расплава

$$\text{ПТР} = 163 \exp(-1,76 \cdot 10^{-5} \bar{M})$$

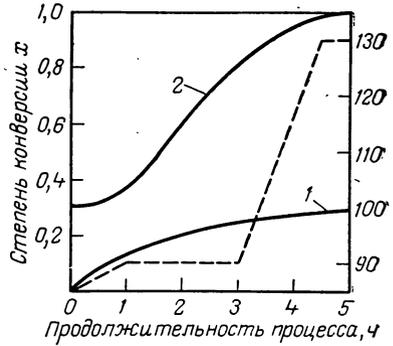
Эти формулы применимы в интервале изменения \bar{M} : для a от 160 000 до 280 000, для σ и ПТР от 120 000 до 280 000.

Математическое описание кинетики иницированной пероксидами привитой сополимеризации стирола к каучуку (блочно-суспензионный метод)

Блочно-суспензионная сополимеризация стирола с каучуком состоит из двух стадий: блочной форполимеризации до конверсии примерно 3% при постоянной температуре 80—90 °C и сус-

Рис. X.4. Кинетика получения ударопрочного полистирола блочно-сuspензионным методом:

1 — блочная форполимеризация; 2 — сuspензионная полимеризация; пунктирной линией показан температурный режим сuspензионной полимеризации.



пензионной полимеризации до полной конверсии при постепенном повышении температуры от 90 до 130 °С.

Для инициирования применяются пероксиды (обычно пероксид бензоила и трет-бутилпербензоат). Поскольку процесс протекает при довольно высоких температурах (особенно сuspензионная полимеризация), то можно использовать термическое инициирование.

На рис. X.4 показаны типичные зависимости конверсии от времени процесса для блочной форполимеризации (1) и сuspензионной полимеризации (2) (пунктирной линией показан температурный режим сuspензионной полимеризации).

Для обработки кинетических данных необходимо задаться формой кинетического уравнения. В данном случае удобно принять в соответствии с теорией радикальной полимеризации

$$\frac{dx}{dt} = \omega(x, I_1, I_2) = k_{6p}(1-x)[M_0^2(1-x)^2 + \kappa_1 I_1 + \kappa_2 I_2]^{1/2} \quad (8)$$

где $k_{6p} = k_p \sqrt{k_{am}/k_t}$, $\kappa_{1,2} = f_{1,2} k_{i,1,2}/k_{am}$, k_p , k_{am} , k_t , $k_{i,1,2}$ — константы скоростей реакций роста, термической активации мономера, обрыва, распада инициаторов, $f_{1,2}$ — эффективностью инициирования инициаторов; M_0 — начальная концентрация мономера, $I_{1,2}$ — концентрации инициаторов.

Вследствие гелевого эффекта k_{6p} , κ_1 , κ_2 являются функциями не только температуры T , но и концентрации полимера (конверсии мономера).

Очевидно, что при термической полимеризации ($I_1=0$; $I_2=0$) уравнение (8) должно давать те же результаты, что и уравнение (3). Поэтому

$$K_{6p}(x, T) = k_{6p} M_0 = K(T) \times \begin{cases} (1-x_1)/(1-x)^2, & \text{при } x \leq x_1 \\ 1/(1-x), & \text{при } x_1 < x \leq x_2 \\ 1/(1-x_2), & \text{при } x > x_2 \end{cases} \quad (9)$$

Для аппроксимации зависимости $\kappa(x, T)$ удобно принять

$$\kappa(x, T) = \exp(a_0 + (a_1 + a_2 x)/T) \quad (9a)$$

Система уравнений балансов по мономеру и инициаторам описывает кинетику полимеризации при термическом и пероксид-

Таблица X.1. Значение коэффициентов модели (10)

Инициатор	k_{d0} , ч ⁻¹	E_d , кДж/моль	a_0	a_1	a_2
Пероксид бензола	$6,84 \cdot 10^{19}$	140	19,88	-2904	-740
Трет-бутилпербензоат	$4,92 \cdot 10^{18}$	144,1	15,29	-2752	-628

ном иницирования:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = K_{бр}(x, T) (1-x) [(1-x)^2 + \kappa_1 I_1 + \kappa_2 I_2]^{1/2} \\ \frac{dI_1}{dt} = -k_{d1} I_1 \\ \frac{dI_2}{dt} = -k_{d2} I_2 \end{cases} \quad (10)$$

Для использования модели (10) следует воспользоваться коэффициентами a_0 , a_1 , a_2 , входящими в выражение (9а), обеспечивающими хорошее совпадение результатов интегрирования системы (10) с экспериментальными данными. Эти значения, а также константы распада инициаторов приведены в табл. X.1.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ СРЕД

Особенности математического описания реакторов для полимеризации определяются как кинетическими особенностями процессов полимеризации, так и особенностями свойств реакционных сред, накладывающими существенный отпечаток на процессы тепло- и массопереноса. Наиболее сильно отличаются от свойств низкомолекулярных сред свойства растворов полимеров. Рассмотрим прежде всего структуру формул, описывающих вязкость, теплопроводность, давление паров над растворами полимеров.

В результате исследований вязкости концентрированных растворов полимеров (полиэтилена, полистирола и др.) в различных растворителях было установлено, что при линейном строении макромолекул

$$\mu \sim \overline{M}_n^{3,4}$$

Зависимость вязкости от температуры T и концентрации полимера c удобно выразить в виде

$$\mu = A \exp\left(b_0 c + \frac{E_0 + b_1 c}{RT}\right) \quad (11)$$

Коэффициенты b_0 , E_0 , b_1 зависят от природы полимера и рас-

творителя, и для их определения требуется проведение специальных исследований.

В общей форме выражение (11) можно использовать для анализа моделей полимеризационной аппаратуры.

Для растворов стирол — ударопрочный полистирол коэффициенты в формуле (11) равны: $A=10^{-4}$ Па·с, $b_0=7,37$, $E_0=8,4$ кДж/моль, $b_1=37$ кДж/моль.

Рассчитываемые по формуле (11) вязкости растворов стирол — полистирол в области осуществляемых в промышленности режимов (110—150 °С) могут достигать значений $10-10^4$ Па·с.

Известно, что растворы полимеров обладают аномальными свойствами: при больших напряжениях сдвига наблюдается снижение вязкости за счет упорядочения структуры. Однако для обычной реакционной аппаратуры (реакторы с мешалками, колонны) напряжения сдвига невелики и не влияют на вязкость.

Теплопроводность и теплоемкость растворов полимеров мало зависят от температуры и концентрации полимера. Обычно этой зависимостью можно пренебречь. Так, для раствора стирол — полистирол в условиях, соответствующих промышленным процессам, $\lambda=0,14-0,163$ Вт/(м·К), $c_p=2,1-2,3$ кДж/(кг·К).

Исследования термодинамических свойств растворов полимеров показывают, что давление паров растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем, и зависит от концентрации полимера. Типичной зависимостью такого рода для раствора стирол — полистирол является

$$P/P_0 = (1 - c)/(1 - ac) \quad (12)$$

где P , P_0 — давление паров соответственно над раствором и чистым растворителем; $a=0,75$ — эмпирический коэффициент.

Соответственно температура кипения раствора является функцией давления паров:

$$t_k = t_{k0} [\bar{P}(1 - ac)/(1 - c)]^{\beta} \quad (13)$$

где t_{k0} — температура кипения растворителя при нормальных условиях, °С; \bar{P} — давление, отнесенное к атмосферному; для системы стирол — полистирол $\beta=0,29$.

Эта форма описания термодинамики растворов полимеров является достаточно общей.

Свойства концентрированных суспензий полимеров обычно связывают со свойствами жидкости и полимера. Плотность и теплоемкость суспензий рассчитывают аддитивно, теплопроводность принимают равной теплопроводности жидкости. Вязкость суспензий рассчитывают по формуле

$$\mu_c = \mu_{ж} (1 - \varphi_v)^{-3}$$

где μ_c , $\mu_{ж}$ — соответственно вязкость суспензии и жидкости; φ_v — объемное содержание твердой фазы.

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ И ТЕПЛООБМЕН ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ

В наиболее общей постановке к полимеризационной аппаратуре предъявляются требования поддержания заданных температуры и состава полимер — мономер. В условиях высокой вязкости необходимо специально рассмотреть связь между перемешиванием и теплообменом.

Для перемешивания вязких сред применяют якорные, скребковые, ленточные мешалки и шнековые аппараты. Можно использовать аппараты и других конструкций, однако при анализе их следует отнести к одному из указанных типов.

Для многих типов мешалок, кроме скребковых, было получено, что при $Re_{ц} > 100$ коэффициент теплоотдачи хорошо описывается зависимостью

$$Nu = \alpha D / \lambda = 0,4 Re_{ц}^{0,67} Pr^{0,33} (\mu / \mu_{ст})^{0,14} \quad (14)$$

Для скребковых мешалок

$$Nu = 0,4 Re^{0,5} z^{0,5} \quad (15)$$

где $Re = nD^2/a$ [n — частота вращения мешалки, c^{-1} ; D — диаметр аппарата, м; a — температуропроводность среды, равная $\lambda / c_T \rho$]; z — число скребков.

Для шнековых аппаратов и ленточных мешалок при $Re_{ц} < 10$

$$Nu = 6,0 Re^{0,25} \quad (16)$$

Необходимо отметить важную с точки зрения создания промышленной аппаратуры связь коэффициента теплоотдачи от вязкой среды к стенке аппарата с удельной мощностью, затрачиваемой на перемешивание:

$$\alpha = B (N/v)^{m_1} \mu^{m_2} \quad (17)$$

где $m_1 = 1/4$ для лопастных, якорных, рамных и скребковых мешалок при $Re_{ц} > 100$; $m_1 = 1/8$ для шнековых аппаратов и ленточных мешалок; $m_2 = -0,4$ для всех мешалок, кроме скребковых (для них $m_2 = 0$); $m_2 = -0,125$ для шнековых аппаратов и ленточных мешалок.

Мощность, затрачиваемая на перемешивание вязкой массы и переходящая в тепло, весьма велика. При $Re_{ц} < 100$

$$N = A \mu n^2 D_m^3 L / D \quad (18)$$

где $A = 200-300$ Па·с практически для всех мешалок; D_m — диаметр мешалки; L — высота слоя жидкости.

УРАВНЕНИЯ БАЛАНСОВ ПРИ ОПИСАНИИ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ

Математическое описание реакционной зоны представляет собой уравнения балансов элементарного объема, для которого из физических соображений можно предположить постоянство

температур и концентраций. Это предположение позволяет применить при описании химического превращения кинетические уравнения, полученные в «безградиентных» условиях.

Форма и способы построения математических описаний элементарного объема реакционной зоны для процессов полимеризации совпадают с формой и способами получения описаний для других химико-технологических процессов. Различия математических описаний полимеризационных реакторов проявляются в особенностях кинетики, свойств реакционных сред и связи перемешивания и теплообмена.

Размер и форму элементарного объема выбирают с учетом гидродинамической структуры потоков вещества в сопоставлении со скоростью полимеризации и связанной с потоками вещества структуры тепловых потоков.

Ниже приводится ряд примеров описаний реакционной зоны полимеризационных реакторов.

Полимеризация в аппарате с мешалкой

Обычно при анализе режимов работы реакторов с мешалками применимо допущение об «идеальном» перемешивании реакционной массы. Это допущение справедливо, если смешение в аппарате осуществляется значительно быстрее, чем процесс полимеризации. За счет этого происходит выравнивание концентраций и температур по всему реакционному объему. Уравнения материального и теплового балансов реакторов идеального смешения при периодическом ведении процесса радикальной полимеризации имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = \omega(x, x_1, T) \\ \frac{dx_1}{dt} = \omega_1(x, x_1, T) \\ \frac{dT}{dt} = \theta_{ад}\omega(x, x_1, T) - B(T - T_x) + N/(c_p m_p) \end{array} \right. \quad (19)$$

где ω , ω_1 — соответственно скорости изменения конверсии мономера и инициатора; T , T_x — температуры реакционной массы и хладагента в рубашке; $\theta_{ад} = \frac{q m_M}{c_p m_p}$ — адиабатический разогрев; $B = \frac{k_t F}{c_p m_p}$ — параметр теплоотвода; N — теплота перемешивания (мощность, затрачиваемая на перемешивание); m_M , m_p — начальная масса мономера и полная реакционная масса*; k_t — коэффициент теплопередачи от реакционной среды к хладагенту в рубашке; q — удельное тепловыделение реакции полимеризации.

* Значение $m_M = m_p$, если в исходной рецептуре содержится только мономер (масса инициатора обычно ничтожна по сравнению с массой мономера) и отсутствует, например, растворитель.

Для непрерывного процесса эти уравнения принимают вид

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \omega(x, x_1, T) + (x_{вх} - x)/\tau \\ \frac{dx_1}{dt} = \omega_1(x, x_1, T) + (x_{1,вх} - x_1)/\tau \\ \frac{dT}{dt} = \theta_{ад}\omega(x, x_1, T) + N/(c_p m_p) - B(T - T_x) + (T_{вх} - T)/\tau \end{cases} \quad (20)$$

где $\tau = m_p/G$ — время пребывания в реакторе; G — поток вещества через реактор; $x_{вх}$, $x_{1, вх}$ — конверсии мономера и инициатора на входе в реактор; $T_{вх}$ — температура входящего в реактор потока.

Для того чтобы решить систему уравнений (19) и (20), их следует дополнить выражениями для расчета теплофизических и реологических свойств реакционной среды, коэффициента теплоотдачи α , коэффициента теплопередачи k_T и мощности, затрачиваемой на перемешивание, в зависимости от свойств среды и типа применяемой мешалки.

Система уравнений (20) позволяет расчетным путем проанализировать поведение реактора при изменении входных величин и температуры хладагента во времени. Стационарные режимы работы реактора могут быть найдены из системы уравнений (20), в которой производные равны 0.

Полимеризация в трубчатом реакторе

Форма математического описания работы трубчатого реактора существенно зависит от режима течения реакционной массы, который может быть ламинарным, турбулентным и переходным.

Режим течения оценивают по критерию Рейнольдса: при $Re < 1000$ имеет место ламинарный режим течения, при $Re > 4000$ — турбулентный, при $1000 < Re < 4000$ — переходные режимы.

Типичным трубчатым реактором с ламинарным режимом течения является полимеризационная колонна.

Вследствие неравномерности концентраций и температур по длине и радиусу колонны выбирают элементарный кольцевой объем. Уравнения балансов для такого объема должны учитывать кроме процессов полимеризации и конвективных потоков, диффузионные процессы, теплопроводность реакционной среды по радиусу колонны, вязкое трение кольцевых струй. Это описание является сложным и здесь не приводится.

Типичным представителем промышленных реакторов с турбулентным потоком является реактор для полимеризации этилена при высоком давлении.

В этом случае скорости движения реакционной среды по реактору достигают нескольких метров в секунду (до 10 и более) при небольшой вязкости среды. Поэтому движение среды в трубчатом реакторе турбулентное. За счет турбулентности осуществляется выравнивание концентраций и температур по сечению реактора, и для математического описания можно воспользоваться моделью идеального вытеснения.

Рассмотрим случай, когда требуется рассчитать только конверсию мономера и температурный режим реактора.

Математическое описание реакционной зоны трубчатого реактора для полимеризации этилена при высоком давлении (инициированной кислородом) имеет вид

$$\begin{cases} dI/dz = -k_d IM/w \\ dM/dz = -k_p MR/w \\ dR/dz = -dI/dz - k_t R^2/w \\ dT/dz = \theta_{ад} m_M / \rho (-dM/dz) - k_t (T - T_x) / c_p G \end{cases} \quad (21)$$

где кинетические константы связаны с температурой и давлением $k = k_0 \exp\left(\frac{-E + \Delta V^\#(P - P_0)}{RT}\right)$, здесь k_0 , E , $\Delta V^\#$ — соответственно предэкспонента, энергия и объем активации; m_M — молекулярная масса мономера.

Коэффициент теплопередачи k_T определяется по формуле (для 1 м длины трубы):

$$k_T = \frac{\pi}{1/(\alpha d) + \ln(d_n/d)/(2\lambda_{ст}) + 1/(\alpha_n d_n)}$$

где d , d_n — соответственно внутренний и наружный диаметры трубы; α — коэффициент теплоотдачи от реакционной среды к стенке трубы, определяемый в зависимости от скорости среды, ее реологических свойств, концентрации полимера и температуры из формулы

$$Nu = \alpha d / \lambda = a Re^{0,8} Pr^{0,43}$$

α_n — коэффициент теплоотдачи от охлаждающей реактор воды к стенке реактора; $\lambda_{ст}$ — теплопроводность материала стенки реактора.

Начальные условия для решения системы: $z=0$, $I=I_0$, $M=M_0$, $R=0$, $T=T_0$. В промышленности применяются многозонные реакторы. В этом случае начальные условия на входе в

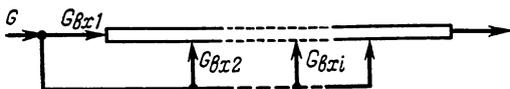


Рис. X.5. Схема многозонного трубчатого реактора для полимеризации этилена при высоком давлении.

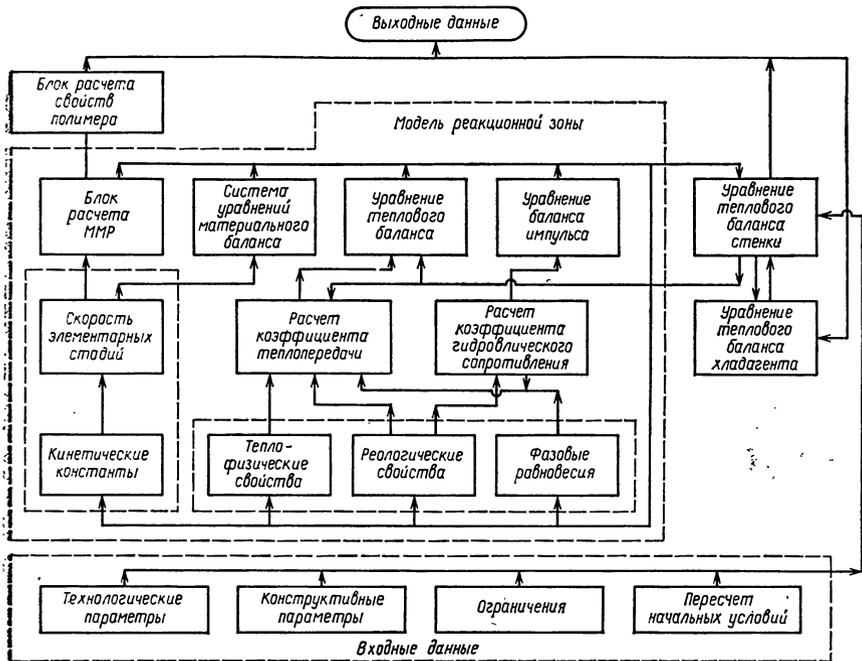


Рис. X.6. Блок-схема математической модели трубчатого реактора при турбулентном режиме течения.

каждую зону могут быть вычислены по формуле

$$Y_{i0} = \frac{Y_{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} G_j + Y_{\text{вх.}i} G_i}{\sum_{j=1}^i G_j}$$

где Y_{i-1} — значение функции в конце предыдущей зоны; $Y_{\text{вх.}i}$ — значение функции для входного потока; G_i — поток в i -й ввод (рис. X.5).

При подготовке математических моделей (для расчета на ЭВМ) удобно представлять их в блочной форме. На рис. X.6 показана блок-схема более полной математической модели трубчатого реактора, в которой учтены также расчеты моментов ММР, теплофизических и реологических свойств реакционной среды, баланс импульса (гидравлическое сопротивление трубы), тепловые балансы стенки реактора и хладагента в рубашке реактора. Стрелками указано направление передачи информации. Такие блок-схемы позволяют наглядно представить информацию, которая необходима для функционирования модели на ЭВМ.

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Математическое моделирование позволяет предсказать, как будет протекать полимеризация при различных способах реализации процесса. Одной из важнейших задач при разработке промышленных процессов является обеспечение реализации тепловых режимов. При решении этой задачи следует ответить на два вопроса: какой способ теплосъема принципиально позволяет отвести тепло полимеризации и обеспечиваются ли при этом устойчивость и управляемость режима работы реактора.

Требования к реализации тепловых режимов диктуются прежде всего необходимостью получения продукта заданного качества. Для анализа различных вариантов реализации тепловых режимов промышленных реакторов удобно задавать эти требования путем ограничения на диаграмме температура — конверсия области, в которой может быть получен продукт нужного качества. Этот прием удобен тем, что, во-первых, с такой областью легко связать скорость процесса и реологические свойства среды, т. е. особенности теплового режима, а, во-вторых, часто бывает легче найти границы такой области экспериментально, чем построить модель, связывающую реакционный режим и молекулярные свойства, с одной стороны, и молекулярные свойства с «потребительскими» свойствами полимера, с другой стороны. Безусловно, второе обстоятельство по мере развития технологии полимеров как науки постепенно будет утрачивать свое значение. Тогда перед решением вопросов реализации тепловых режимов реакторов будет проводиться аналитический расчет такой области.

На рис. X.7 приведена в качестве примера область допустимых по требованиям получения качественного продукта режимов при блочно-суспензионной сополимеризации стирола с каучуком. Качество получаемого продукта в основном определяется рецептурой — концентрациями каучука и инициаторов — и на стадии суспензионной полимеризации мало зависит от температуры.

Отметим, что верхняя граница области разрешенных режимов AC определена из условия предотвращения возможности образования крупных агломератов про-

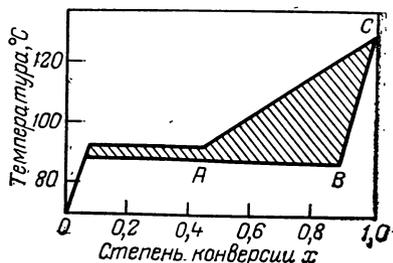


Рис. X.7. Область допустимых по требованиям к качеству полимера режимов блочно-суспензионной полимеризации.

дукта и принята совпадающей с «адиабатической» прямой:

$$T - T_0 = \theta_{ад} (x - x_0)$$

СТАЦИОНАРНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ РЕЖИМЫ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ С МЕШАЛКАМИ

Анализ реализуемости стационарных режимов работы реакторов с мешалками проводят с помощью уравнения теплового баланса:

$$Q_3 + N - Q_{вх} - Q_x = 0 \quad (23)$$

где $Q_3 = qG(x - x_{вх})$ — тепловыделение реакции; $Q_{вх} = c_F G(T - T_{вх})$ — тепло, расходуемое на нагрев входного потока (для проточного реактора); $Q_x = k_x F(T - T_x)$ — теплоотвод через стенку реактора.

Как было показано для процесса полимеризации в вязких средах, коэффициент теплоотдачи и мощность, затрачиваемая на перемешивание, связаны друг с другом и с вязкостью среды. Формально эта связь может быть выражена так:

$$\alpha = b_{ж} (N/\nu)^{m_1} \mu^{m_2}$$

Обозначая полезное тепло, отводимое через стенку, через $Q_F = Q_3 - Q_{вх}$ и учитывая форму выражения для коэффициента теплоотдачи, можно свести уравнение теплового баланса к виду

$$Q_F = bN^{m_1} - N$$

Из условия $dQ_F/dN = 0$ определяют оптимальную затрату мощности на перемешивание, при которой наибольшее полезное тепло может быть отведено:

$$\left(\frac{Q_F}{N}\right)_{opt} = \frac{1 - m_1}{m_1}; \quad \frac{Q_F}{Q_{F opt}} = \frac{(N_{opt}/N)^{1 - m_1} - m_1}{1 - m_1} \cdot \frac{N}{N_{opt}} \quad (24)$$

Это уравнение применимо для всех типов мешалок. Вид этой зависимости для $m_1 = 0,25$ (лопастные, якорные, рамные мешалки при $Re_{ц} > 100$) и $m_1 = 0,125$ (шнековые аппараты и ленточные мешалки) представлен на рис. X.8. Для практической реализации следует выбирать $N < N_{opt}$, чтобы при постоянной частоте вращения мешалки иметь некоторый запас, если в процессе полимеризации вследствие влияния различных факторов получается более вязкий раствор.

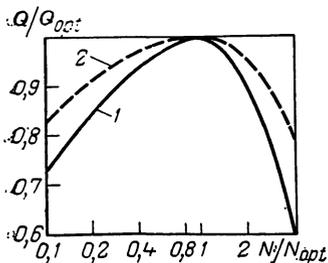


Рис. X.8. Зависимость полезного тепла, снимаемого через стенку реактора, от затрат мощности на перемешивание:

1 — $m_1 = 0,25$; 2 — $m_1 = 0,125$.

Таким образом, по выбранному значению мощности, затрачиваемой на перемешивание, можно рассчитать коэффициент теплоотдачи k_T . Расчет зависимости коэффициента теплоотдачи α от размеров реактора и мешалки и свойств реакционной среды составляет основу так называемого масштабирования реактора с мешалкой — исследования работы реактора при изменении его размеров и нагрузок, поскольку только параметр теплоотвода B зависит в данном случае от размеров реактора:

$$B = \frac{k_T F}{c_p v t_p} = \frac{k_T F}{c_p v D} = \frac{4k_T}{c_p D} \quad (25)$$

Из уравнения теплового баланса затем можно определить необходимую разность температур между реакционной массой и хладагентом в рубашке реактора:

$$T - T_x = [\theta_{ад} \omega + (N/v)/(c_p v) - (T - T_{вх})/\tau]/B \quad (26)$$

Эта разность часто уже дает основание для суждения о реализуемости процесса с теплосъемом путем теплоотдачи через стенку реактора.

Необходимое условие устойчивости тепловых режимов полимеризаторов с мешалками при теплосъеме через охлаждающую поверхность

После расчета стационарных режимов полимеризатора с мешалкой исследуется устойчивость этих режимов.

Под устойчивостью режимов работы полимеризаторов понимают следующее. Пусть под влиянием какого-либо возмущения произошло небольшое отклонение режима работы полимеризатора от его стационарного состояния. Если после снятия возмущения полимеризатор стремится вернуться к прежнему состоянию, то это состояние называется устойчивым. Если после снятия возмущения возврата к стационарному состоянию не происходит за любой большой промежуток времени, то стационарное состояние неустойчиво.

Необходимое условие устойчивости режима работы химического реактора формулируется в виде неравенства: изменение скорости выделения тепла в реакционной зоне с изменением температуры должно быть меньше, чем изменение скорости отвода тепла из реакционной зоны.

С учетом формы выражений для составляющих уравнения теплового баланса получим из формулы (23):

$$\begin{aligned} & dQ_s/dT + dN/dT < \\ & < Q_{вх}/(T - T_{вх}) + Q_x/(T - T_x) + \frac{Q_x}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \cdot \frac{dN}{dT} + \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

Так как

$$\begin{cases} N = b_2 \mu; & \alpha = b_3 N^{m_1} \mu^{m_2} \\ dN/dT = (N/\mu) d\mu/dT = Nd(\ln \mu)/dT; & \partial \alpha / \partial N = m_1 \alpha N \\ d\alpha/dT = m_2 \alpha / \mu d\mu/dT = m_2 \alpha d(\ln \mu)/dT \end{cases} \quad (28)$$

Из (27) с учетом (28) получается выражение условия устойчивости через предельно допустимую разность температур:

$$\begin{aligned} T - T_x < \Delta T_{\text{макс}} = \\ = \frac{(Q_3 - Q_{\text{вх}})(1 + \kappa)}{\frac{dQ_3}{dT} - \frac{Q_{\text{вх}}}{T - T_{\text{вх}}} + (Q_3 - Q_{\text{вх}})[\kappa - (m_1 + m_2)(1 + \kappa)] \frac{d \ln \mu}{dT}} \end{aligned} \quad (29)$$

или

$$\begin{aligned} T - T_x < \Delta T_{\text{макс}} = \\ = \frac{[\theta_{\text{ад}}(x - x_{\text{вх}}) - (T - T_{\text{вх}})](1 + \kappa)}{\theta_{\text{ад}} \tau \frac{d\omega}{dT} - 1 + [\theta_{\text{ад}}(x - x_{\text{вх}}) - (T - T_{\text{вх}})][\kappa - (m_1 + m_2)(1 + \kappa)] \frac{d \ln \mu}{dT}} \end{aligned} \quad (30)$$

где $\kappa = N/(Q_3 + Q_{\text{вх}})$ — отношение затрат мощности на перемешивание к полезному теплу, снимаемому через поверхность.

Для периодической работы реакторов условие устойчивости может быть получено из (29) при $x_{\text{вх}} = 0$ и $Q_{\text{вх}} = 0$:

$$T - T_x < \Delta T_{\text{макс}} = \frac{1 + \kappa}{d(\ln \omega)/dT + [\kappa - (m_1 + m_2)(1 + \kappa)] d(\ln \mu)/dT} \quad (29a)$$

Из выражений (30) и (29a) следует, что предельно допустимая разность температур между реакционной средой и хладагентом в рубашке реактора с мешалкой не зависит от мощности (размеров) реактора и определяется кинетикой процесса, теплофизическими и реологическими свойствами реакционной среды, временем пребывания в реакторе (приращением конверсии мономера) и выбранным отношением затрат мощности на перемешивание к полезному теплу, снимаемому через поверхность.

В частном случае термической полимеризации, когда скорость процесса может быть описана уравнением

$$\omega = k(T)(1 - x)^n$$

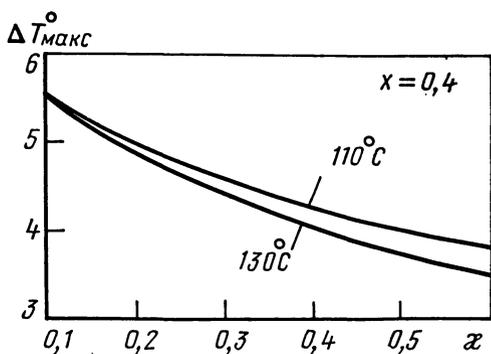
уравнение материального баланса для реактора идеального смешения имеет вид

$$(x - x_{\text{вх}})/\tau = \omega$$

Дифференцируя последнее уравнение по температуре и проведя преобразования, получим:

$$\tau \frac{d\omega}{dT} = \frac{dx}{dT} = \frac{E}{RT^2} \cdot \frac{(x - x_{\text{вх}})(1 - x)}{1 - x + n(x - x_{\text{вх}})} \quad (31)$$

Рис. X.9. Зависимость предельно допустимой разности температур от приведенных затрат мощности на перемешивание.



Это выражение удобно использовать в знаменателе формулы (30).

На рис. X.9 показаны зависимости предельно допустимой разности температур от приведенных затрат мощности на перемешивание $\kappa = N/(Q_э + Q_{вх})$, рассчитанные по уравнению (30) для форполимеризатора установки получения ударопрочного полистирола. Величина на $\Delta T_{\text{макс}}$ для широкого диапазона изменения κ меняется от 6 до 4 °С. Это является серьезным ограничением для использования теплосъема через охлаждающие поверхности в реакторах промышленного масштаба.

Для улучшения тепловой устойчивости полимеризаторов и облегчения управления ими применяют теплосъем путем испарения растворителя (мономера). В данном случае температура кипения реакционной массы определяется концентрацией полимера и давлением в аппарате. Изменение температуры происходит практически безинерционно с изменением давления. Путем изменения давления в реакторе может быть легко обеспечена заданная температура.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ

Одним из основных достоинств применения математического моделирования при разработке химико-технологических процессов является возможность осуществления оптимизации. Позволяя рассчитать различные варианты процесса и реакторов, математическое моделирование дает возможность выбрать наилучший по какому-либо критерию вариант.

Важнейшим этапом постановки задачи оптимизации (после разработки модели) является формулирование критерия оптимизации. Часто употребляемые выражения «оптимальный процесс» или «оптимальный реактор» (агрегат) не имеют смысла, если не указан критерий оптимизации.

Критерии оптимизации можно условно разделить на две группы: технологические и экономические.

Технологические критерии оптимизации могут быть весьма разнообразны. Например, часто используются такие критерии оптимизации, как производительность (единицы объема катализатора, реактора, каскада реакторов), параметры качества про-

дукта (молекулярная масса), время пребывания, объем реактора или каскада реакторов.

Форма зависимости технологического критерия F от параметров оптимизации y_i может быть также очень разнообразной, поскольку она определяется формой математического описания процесса.

В качестве экономических критериев применяют такие показатели, как себестоимость продукта или приведенные затраты на производство продукта. Общая форма экономического критерия оптимизации

$$F_3 = \left(a_0 + \sum_{i=1}^n a_i y_i \right) G_n(y_1, \dots, y_n)$$

где a_0 — не зависящие от производительности расходы; y_i — параметры оптимизации; a_i — коэффициенты, учитывающие «стоимость» параметров; G_n — производительность установки по полимеру.

При решении задач оптимизации полимеризационных реакторов или агрегатов необходимо учитывать ограничения, накладываемые на параметры оптимизации:

$$y_{i \text{ мин}} \leq y_i \leq y_{i \text{ макс}}$$

Эти ограничения могут представлять собой пределы производительности отдельных машин или аппаратов, прочности реакторов, возможности транспортирования вязких или дисперсных сред и т. п.

Часто за ограничения принимают параметры качества продукта или обоснованные требованиями качества параметры технологического режима.

Решение задачи оптимизации заключается в определении таких параметров процесса (реактора) y_i , при которых достигается наименьшее (или наибольшее) значение критерия оптимизации F .

Оптимизация многозонного трубчатого реактора для полимеризации этилена при высоком давлении по экономическому критерию

Применение дополнительных вводов этилена и инициатора в трубчатый реактор для полимеризации этилена при высоком давлении (см. рис. X.5) позволяет использовать для теплосъема подогрев подаваемых в реактор потоков холодного газа G_i и добавлять для увеличения скорости процесса израсходованный при полимеризации инициатор. Применение того или иного распределения газа по вводам в трубчатый реактор может изменять как конверсию этилена на выходе из реактора, так и длину реактора. От степени конверсии этилена x существенно зависят энергозатраты на сжатие свежего этилена до промежуточного давления $a'_1 Gx$, затраты на грануляцию, транс-

портирование, конфекционирование, складирование полиэтилена $a_1'' Gx$, энергозатраты на сжатие циркулирующего газа $a_2 G$ от промежуточного давления до рабочего. От размеров реактора зависят расходы на амортизацию реактора, плату за фонды (только за реактор), на ремонт и обслуживание реактора, на амортизацию строительных конструкций, относящихся к реактору, $a_3 L$.

Переменная часть приведенных затрат на производство 1 т продукта, зависящая от x и L , может быть выражена так:

$$F = \frac{a_0 + (a_1' + a_1'')Gx + a_2G + a_3L}{Gx}$$

где a_0 — зависящие от производительности и размеров реактора затраты на зарплату цеховому персоналу с начислениями, амортизационные отчисления на ремонт и содержание зданий, амортизацию оборудования (без реактора), плата за фонды (без реактора).

При анализе указанных затрат оказалось, что в условных единицах значения коэффициентов a_i составляют: $a_0 = 100$, $a_2 = 190$, $a_3 = 1$, $a_1' + a_1'' \ll a_2$ и что член $(a_1' + a_1'')Gx$ можно в первом приближении включить в составляющую $a_2 G$.

Считаем, что поток этилена можно делить с точностью до $1/8$. Это соответствует отбору потока газа с цилиндров компрессора. Рассмотрим вариант четырех вводов газа в реактор.

После каждого нового ввода в реактор происходит увеличение потока газа в зоне G_i . Чтобы сохранить примерно постоянной скорость газа в зоне $w_i \approx w = \text{const}$, нужно рассчитать внутренний диаметр трубы из выражения $d_i = \sqrt{4G_i / \pi \rho w}$ (где ρ — плотность газа). Так как промышленность выпускает трубы определенных типоразмеров, диаметр трубы реактора должен быть принят равным ближайшему стандартному.

В качестве ограничения, учитывающего необходимость получения продукта определенного качества, используем задание максимальной температуры по зонам реактора. Для всех зон, кроме последней, определим длину по точке, в которой температура принимает заданное значение. Для всех зон, кроме последней, определим длину по точке, в которой температура принимает заданное значение. Для последней зоны длина ограничивается условием $dx/dz < \varepsilon$, где z — текущее значение длины (рис. X.10).

Считаем, что концентрация инициатора (кислорода) во всех потоках G_i и температура хладагента в рубашках реактора одинаковы.

При такой постановке задача оптимизации распадается на два этапа:

1) по заданным значениям максимальной температуры в зонах реактора $T_{\text{макс}}$ и по принятому распределению потока газа по вводам необходимо найти обеспечивающую $T_{\text{макс}}$ концентрацию инициатора и рассчитать конверсию x и длину реактора L ;

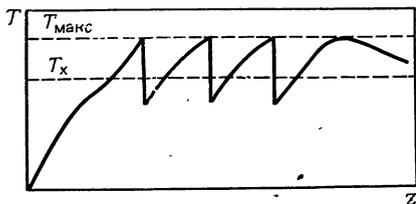


Рис. X.10. Профили температур в многозонном трубчатом реакторе полимеризации этилена.

2) для разных сочетаний распределения газа по вводам рассчитать критерий оптимизации F и выбрать то распределение, которое обеспечивает минимальный F .

В результате таких расчетов на основании уравнений (21) для заданной производительности компрессора были получены следующие значения:

№ п/п	Распределение потока $G(t)/G$				Относительная длина	F
	I ввод	II ввод	III ввод	IV ввод		
1	1/8	1/8	1/8	5/8	98	105
2	1/8	1/8	1/4	1/2	96	103
3	1/8	1/4	1/4	3/8	102	97
4	1/8	1/4	3/8	1/8	97	99
5	1/8	3/8	1/4	1/4	95	96
6	1/4	1/4	1/4	1/4	100	98
7	3/8	1/4	1/4	1/8	115	94
8	1/2	1/4	1/8	1/8	108	91
9	5/8	1/8	1/8	1/8	109	92

Отсюда видно, что по принятому экономическому критерию наиболее выгодным является восьмой вариант распределения газа.

Таким образом, при моделировании трубчатого реактора получен нетривиальный результат: в первую часть реактора необходимо подавать половину потока или немногим более для получения минимума приведенных затрат.

ЭТАПЫ РАЗРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как уже отмечалось, математическое моделирование полимеризации является мощным средством разработки промышленных процессов, обеспечивающим повышение качества разработок и сокращение их сроков. Однако состояние знаний в области технологии полимеризационных процессов таково, что исключить экспериментальные работы на опытных установках при разработке промышленных процессов, как правило, не удается.

Создание опытных установок при разработке процессов с применением методов математического моделирования необходимо для проверки основных допущений, которые принимаются

при создании первоначальной модели на основе кинетических данных и данных о свойствах реакционных сред, уточнения коэффициентов модели, определения принципиальной возможности получения продукта заданного качества по выбранной схеме, нахождения принципиальной работоспособности оригинальных узлов аппаратуры.

На рис. X.11 показана ориентировочная схема этапов разработки. Разработка начинается с установления глобальной цели, которая определяет основные черты способа производства (на-

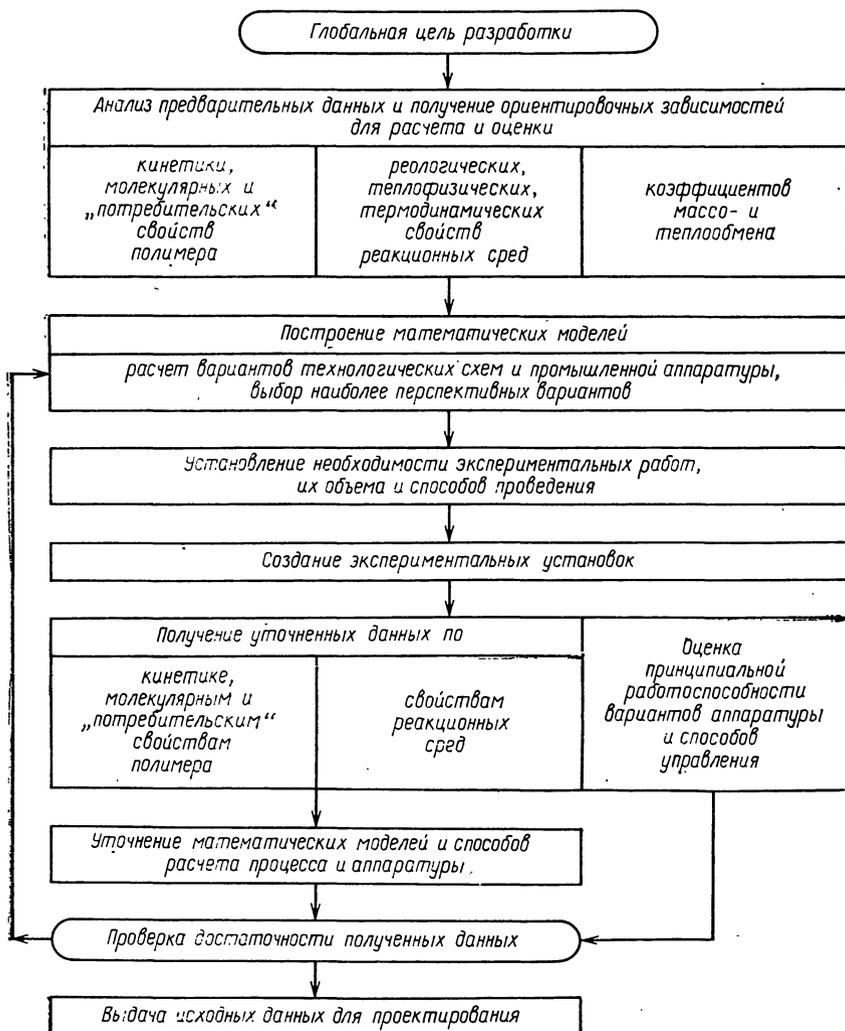


Рис. X.11. Схема разработки промышленного процесса с применением математического моделирования.

пример, полимеризация мономера в массе по радикальному механизму до неполной конверсии мономера с последующим его удалением), мощность установки, сроки разработки проекта, сроки и место строительства. Глобальная цель формулируется на основании технико-экономических исследований и составления долгосрочных планов развития промышленности.

При создании нового производства обычно используются некоторые предварительные сведения о данном или аналогичных процессах. В результате анализа этих предварительных данных разрабатывается математическая модель процесса и проводится расчет различных вариантов технологических схем и аппаратного оформления промышленных масштабов, выбираются наиболее перспективные варианты. Затем оценивается надежность расчетов этих вариантов и устанавливается, какие части модели нуждаются в экспериментальной проверке и уточнении, определяются способы этой проверки.

Создаются установки лабораторного и полупромышленного масштаба, на которых проводят исследования и получают данные для уточнения модели.

После уточнения модели и способов расчета технологических схем и аппаратуры, выяснения принципиальной работоспособности узлов аппаратуры устанавливают, достаточно ли полученных данных для проектирования. Если данных достаточно и они надежны, начинают проектирование. Если данных недостаточно, повторяют расчеты и экспериментальные работы до тех пор, пока не будут найдены и подтверждены основные технологические и аппаратурные решения процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. М. — Л. Химия, 1967, с. 7—12; 149—198; 253—298; 306—315.
- Берлин А. А., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М., Химия, 1973, с. 13—62.
- Бояринов А. И., Кафаров В. В. Методы оптимизации в химической технологии. М., Химия, 1969, с. 13—86.
- Бемфорд К. и др. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. Пер. с англ./Под ред. Ю. М. Малинского. М., Издательство, 1961, с. 18—41; 232—274; 302—332.
- Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., Химия, 1968, с. 11—29; 148—166.
- Левеншиль О. Инженерное оформление химических процессов. М., Химия, 1969, с. 19—105; 460—521.
- Аппаратурно-технологическое оформление и математическое моделирование полимеризационных процессов/Под ред. В. В. Консетова. Ротапринт, ОНПО «Пластполимер», Л., 1974, с. 25—30; 36—44; 72—88; 142—146; 158—164; 174—185; 190—194.
- Хохлов В. А. и др. — В кн.: Моделирование химических процессов и реакторов (Доклады IV Всесоюз. конф. по химическим реакторам «Химреактор—71». Новосибирск, 1971, т. 2. с. 213—227.
- Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Сборник научных трудов/Под ред. В. В. Консетова. ОНПО «Пластполимер», Л., 1976, с. 41—76, 83—98.

- Полистирольные пластики. Сборник научных трудов/Под ред. Е. И. Егоровой. ОНПО «Пластполимер», Л., 1979, с. 5—9, 23—29, 35—39, 57—63, 71—75.
- Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М., Химия, 1979, с. 9—25, 33—102.
- Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Расчеты высокопроизводительных полимеризационных процессов. М., Химия, 1980, с. 11—41, 91—104, 107—254.
- Будтов В. П., Консегов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., Химия 1983, с. 164—188, 195—206, 207—238.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Глава XI.

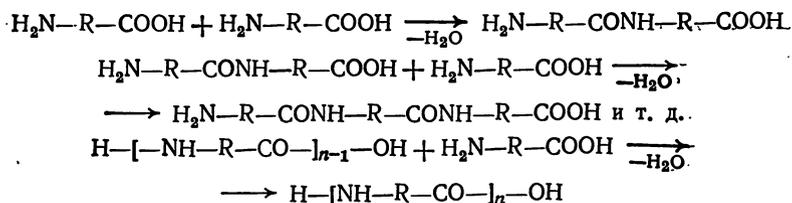
ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсация является важнейшим методом синтеза полимеров, широко используемым в технологии пластических масс.

Поликонденсация — процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму замещения и обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярных побочных продуктов. Поэтому элементный состав полимера отличается от элементного состава исходных веществ.

В реакцию поликонденсации могут вступать исходные соединения (мономеры), содержащие две или более функциональные группы. При взаимодействии этих групп происходит отщепление молекулы низкомолекулярного соединения с образованием новой группы, которая связывает остатки реагирующих молекул. Типичным примером такой реакции может служить поликонденсация аминокислот, в результате которой образуются полиамиды:



Поликонденсация представляет собой ступенчатый процесс. Рост цепи происходит в результате взаимодействия молекул

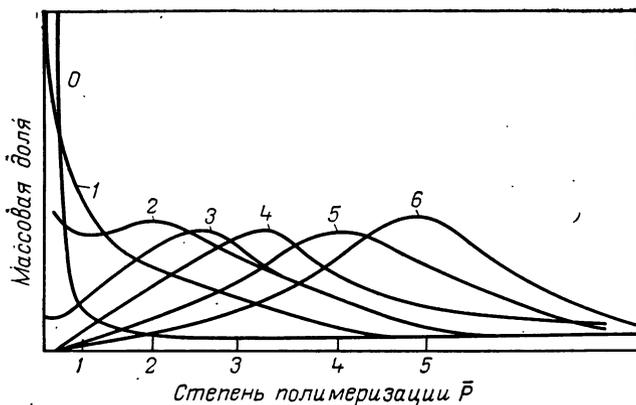


Рис. XI.1. Кривые молекулярно-массового распределения при различной степени полимеризации (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 — кривые ММР для различного времени реакции).

мономера друг с другом, а также с промежуточными продуктами: олигомерными или полимерными молекулами — или при взаимодействии олигомерных или полимерных молекул между собой. В поликонденсационной системе мономеры расходятся довольно быстро после начала реакции, однако увеличение молекулярной массы полимера происходит в течение всего процесса. Этим поликонденсация резко отличается от цепной полимеризации. На рис. XI.1 дана качественная картина возрастания молекулярной массы и изменения молекулярно-массового распределения (ММР) в процессе поликонденсации.

Среднечисловая и среднемассовая масса возрастают с увеличением степени завершенности реакции p в соответствии с уравнениями:

$$\bar{M}_n = \frac{m}{1-p}, \quad \bar{M}_w = \frac{m(1+p)}{1-p}$$

где m — молекулярная масса элементарного звена полимера: p — изменяется от 0 до 1.

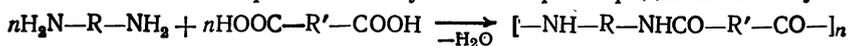
Поэтому для получения высокомолекулярных полимеров методами поликонденсации необходимо проводить реакцию до высоких значений степени завершенности ($p \rightarrow 1$).

Коэффициент полидисперсности определяется соотношением среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс и в случае наиболее вероятного ММР равен:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{m(1+p)/(1-p)}{m/(1-p)} = 1+p$$

При степени завершенности реакции поликонденсации, равной 1, коэффициент полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$.

Реакция, в которой участвуют однородные молекулы называется *гомополиконденсацией*. Однако в большинстве случаев поликонденсация протекает с участием разнородных молекул:



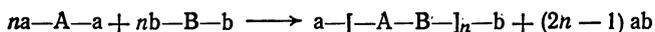
Такие реакции называют реакциями *гетерополиконденсации*.

Различают равновесную и неравновесную поликонденсацию. Для равновесной поликонденсации константа равновесия $K_p \leq 1000$, для неравновесной поликонденсации константы равновесия $K_p > 1000$.

Примером равновесной поликонденсации является образование полиэфиров или полиамидов при нагревании дикарбоновых кислот с гликолями или диаминами. Примером неравновесной поликонденсации может служить реакция образования полиамидов или полиэфиров при поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или бисфенолами.

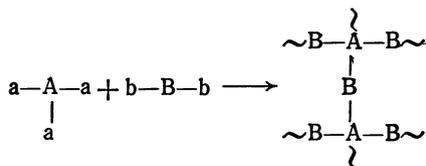
В зависимости от функциональности исходных мономеров, т. е. от числа реакционноспособных групп в молекуле, а также от их природы, при поликонденсации образуются различные продукты.

При поликонденсации бифункциональных соединений образуются линейные полимеры. В общем виде реакция может быть описана уравнением

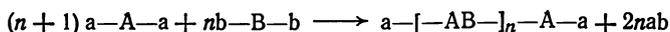


где $a-A-a$ и $b-B-b$ — исходные вещества; a и b — функциональные группы исходных веществ; ab — выделяющееся низкомолекулярное соединение.

Если одно или оба исходных соединения являются три- или более функциональными, то в результате реакции образуются полимеры разветвленного и сетчатого (трехмерного) строения:



Важным фактором, определяющим молекулярную массу полимера, образующегося при поликонденсации двух разнородных мономеров, является соотношение функциональных групп. Например, если в реакции участвуют $(n+1)$ моль одного мономера и n молей другого, реакция поликонденсации может быть изображена следующей схемой:



Если число молей одного мономера превышает число молей другого или наоборот, то избыток одного из мономеров приводит к снижению молекулярной массы полимера. Степень по-

лимеризации P образующегося полимера определяется этим избытком и может быть рассчитана по уравнению

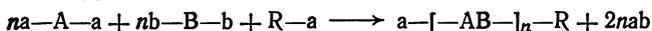
$$P = 100q$$

где q — избыток одного из мономеров, % (мол.).

Эта зависимость молекулярной массы от избытка мономеров носит название *правила неэквивалентности функциональных групп*.

Монофункциональные соединения не образуют полимеров, но применяя их, можно регулировать молекулярную массу полимеров, получаемых поликонденсацией. Присутствие монофункциональных соединений является чрезвычайно важным фактором, определяющим молекулярную массу образующегося полимера. В этом случае также действует правило неэквивалентности функциональных групп.

Монофункциональное соединение, вступая в реакцию с одной из функциональных групп, участвующих в поликонденсации, блокирует эту группу и ограничивает рост полимерной цепи. Реакция поликонденсации превращается по истощению всех функциональных групп, способных взаимодействовать с монофункциональным соединением. При этом функциональные группы другого типа остаются в системе в избытке, эквивалентном количеству введенного монофункционального соединения, как это видно из уравнения



Степень полимеризации образующегося полимера определяется количеством взятого в реакцию монофункционального соединения и может быть рассчитана по приведенному выше уравнению.

Необходимым условием, обеспечивающим достижение высокой молекулярной массы полимера в реакциях равновесной поликонденсации, является полное удаление низкомолекулярного побочного продукта. В этих случаях молекулярная масса полимера определяется равновесием между образующимися связями макромолекулы полимера, выделяющимся при поликонденсации низкомолекулярным продуктом и свободными функциональными группами мономера (или сомономеров). Поэтому смещение равновесия путем удаления низкомолекулярного продукта способствует получению полимера с большей молекулярной массой, как это видно из уравнения

$$\bar{P} = \sqrt{K/n_b}$$

где \bar{P} — средняя степень полимеризации; K — константа равновесия; n_b — количество воды в системе, % (мол.).

Значительное влияние на скорость поликонденсации и молекулярную массу образующегося полимера оказывают условия проведения реакции, а также присутствие катализаторов.

В отсутствие кислотных катализаторов при синтезе сложных полиэфиров реакцией двухосновных карбоновых кислот с диолами одна из молекул кислоты действует как катализатор и скорость процесса описывается уравнением

$$v = k[A]^2[B]$$

где [A] — концентрация двухосновной кислоты; [B] — концентрация диола; k — константа скорости реакции.

При эквимольных количествах исходных реагентов, т. е. при $[A] = [B]$, скорость полиэтерификации равна:

$$v = k[A]^2 = k[B]^2$$

Из дифференциального уравнения скорости

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k[A]^2$$

интегрированием получаем:

$$2[A]_0^2 k\tau = \frac{1}{(1-p)^2} + C$$

где $[A]_0$ — начальная концентрация двухосновной кислоты; p — степень завершенности; τ — время реакции; C — константа.

Откуда следует линейная зависимость $1/(1-p)^2$ от τ . С повышением температуры увеличивается молекулярная масса полимера за счет роста константы скорости реакции в соответствии с уравнением:

$$(\bar{P})^2 = 2k\tau[A]_0^2 + C$$

где C — константа.

Однако значительное повышение температуры приводит к нежелательным побочным процессам — разрушению функциональных групп, деструкции и структурированию полимера. При добавлении в систему низкомолекулярных кислот в качестве катализаторов скорость поликонденсации описывается уравнением

$$v = k[A][B]$$

и при $[A] = [B]$

$$v = k[A]^2 = k[B]^2$$

Дифференциальное уравнение скорости расходования полимеров

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k[A]^2$$

после интегрирования дает:

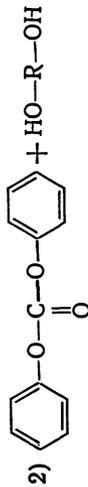
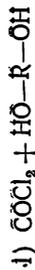
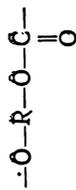
$$[A]_0 k\tau = \frac{1}{1-p} + C$$

Откуда следует линейная зависимость $1/1-p$ от τ . Для таких

Таблица 1. Типичные поликонденсационные полимеры

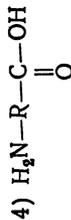
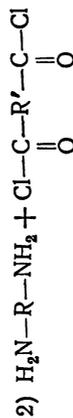
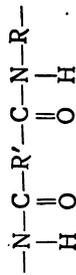
Полимер	Элементарное звено	Исходное соединение	Области применения
Фенолоформальдегидные полимеры			Различные виды пластмасс, связующее в стеклопластиках, лаки, клеи, эмали, герметики.
Сложные полиэферы алифатические		<p>1) $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$</p> <p>2) $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$</p> <p>3) $\text{HO}-\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$</p>	Волокна (лавсан), пленки, магнитофонные ленты, шинный корд
Сложные полиэферы ароматические (полиарилаты)		<p>1) $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$</p> <p>2) $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$</p> <p>3) $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$</p>	Конструкционные изделия, антифрикционные самосмазывающие пластмассы (АСП-пластики), пленки, фильтрующие материалы

Поликарбонаты



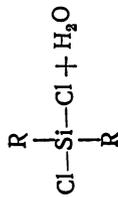
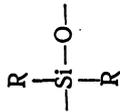
Электротехнические изделия, медицинская аппаратура, конструкционные изделия

Полиамиды



Волокна (капрон, англ), для текстильных изделий и шинного корда, пленки для упаковки и электроизоляции, клеи, конструкционные изделия

Полисилоксаны



Каучуки, кремнийорганические жидкости, герметики, клеи

процессов поликонденсации, протекающих как реакции второго порядка, средняя степень полимеризации пропорциональна начальной концентрации исходных веществ и времени реакции:

$$\bar{P} = [A]_0 k \tau + 1$$

В общем случае при поликонденсации среднечисловая степень полимеризации \bar{P} определяется как отношение числа исходных молекул $[A]_0$ к числу непрореагировавших молекул $[A]_\tau$:

$$[A]_\tau = [A]_0 (1 - p)$$

где $(1-p)$ — доля непрореагировавших молекул, т. е.

$$\bar{P}_n = \frac{[A]_0}{[A]_\tau} = \frac{1}{1-p}$$

Таким образом, если $p=0,9$, то среднечисловая степень полимеризации:

$$\bar{P} = \frac{1}{1-0,9} = \frac{1}{0,1} = 10$$

Если $p=0,9999$, то $\bar{P}=10000$.

Типичные поликонденсационные полимеры приведены в табл. 1.

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В настоящее время известны четыре основных способа проведения процессов поликонденсации: в расплаве, в растворе, межфазная поликонденсация и поликонденсация в твердой фазе.

Поликонденсация в расплаве является в настоящее время наиболее распространенным способом, широко используемым в промышленности для получения ряда полимеров (полиэфиров, полиамидов и др.). Этот способ применяется в тех случаях, когда исходные вещества и синтезируемый полимер устойчивы при температуре плавления и могут выдерживать длительное нагревание в расплавленном состоянии без разложения. Поэтому поликонденсация в расплаве используется для получения полимеров со сравнительно невысокой температурой плавления (до 300 °С). Достоинствами процесса поликонденсации в расплаве являются высокое качество полимера и отсутствие необходимости удалять из полимера растворитель и регенерировать его.

Технология процесса сравнительно проста. Исходные мономеры смешивают и нагревают в реакционном аппарате в течение нескольких часов при температуре выше температуры плавления синтезируемого полимера. Для уменьшения вероятности протекания побочных реакций, например окисления, процесс проводят обычно в среде инертного газа (азота). Поликонден-

сацию заканчивают в вакууме для более полной отгонки низкомолекулярного продукта.

Реакцию в расплаве чаще всего используют для проведения равновесной поликонденсации. Иногда в расплаве можно осуществлять и неравновесные процессы. Однако неравновесные процессы сопровождаются значительным тепловыделением, происходящим за сравнительно короткое время, что объясняется довольно большими скоростями процесса и высокими концентрациями исходных веществ. Поэтому для снижения тепловыделения и облегчения управления процессом исходные мономеры вводят в реакционную систему не сразу, а постепенно.

Поликонденсация в растворе позволяет проводить реакцию при более низкой температуре, поэтому этот способ используют в тех случаях, когда исходные компоненты и полимер неустойчивы при температуре плавления.

Реакцию обычно проводят в растворителях, в которых растворимы и исходные вещества, и образующийся полимер. Можно применять растворитель, в котором хорошо растворяются лишь исходные вещества, а полимер плохо растворим или совсем нерастворим. Однако молекулярная масса получаемого при этом полимера, как правило, невысока.

Реакция в растворе при нагревании протекает с довольно высокой скоростью и может быть доведена до глубоких степеней превращения, так как в присутствии растворителя уменьшается вязкость системы, улучшается отвод выделяющегося тепла и обеспечиваются более мягкие условия протекания реакции.

Наиболее глубоко поликонденсация протекает в тех растворителях, в которых выделяющийся низкомолекулярный продукт плохо растворим и легко удаляется отгонкой, особенно если он образует азеотропную смесь.

Низкомолекулярный продукт может быть также удален из сферы реакции за счет образования химического соединения с растворителем или путем добавления веществ, связывающих низкомолекулярный продукт. Этот способ обычно используют при поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или двухатомными фенолами при синтезе полиамидов и полиэфиров. Выделяющийся хлористый водород связывают основаниями, например третичными аминами.

Поликонденсация в растворе имеет некоторые технологические преимущества перед другими способами поликонденсации. Она проводится в более мягких температурных условиях, позволяет исключить местные перегревы за счет более интенсивного теплообмена, не требует применения вакуума и инертного газа, а следовательно, сложной аппаратуры. Однако синтез полимеров этим способом связан с необходимостью проведения таких операций, как приготовление растворов мономеров, регенерация растворителя, промывка полимера, его фильтрация, сушка и т. п.

Способ поликонденсации на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз называется *межфазной поликонденсацией*. В некоторых случаях этот способ применяется для промышленного получения полимеров, например полиамидов и полиэфиров.

При проведении межфазной поликонденсации исходные мономеры растворяют раздельно в двух несмешивающихся жидкостях. Обычно одной из них является вода, другой — не смешивающийся с водой растворитель, инертный к мономерам. При синтезе полиамидов и полиэфиров применяют водный раствор диамина или двухатомного фенола (к которому для связывания выделяющегося хлористого водорода добавляют щелочь) и раствор хлорангидрида дикарбоновой кислоты в углеводороде. На границе раздела водной и углеводородной фаз образуется полимер. Для ускорения процесса применяют перемешивание. Полученный полимер отфильтровывают, промывают и высушивают.

Межфазная поликонденсация имеет ряд достоинств, к числу которых можно отнести большие скорости процесса при низких температурах и атмосферном давлении, а также возможность получения высокоплавких полимеров. Однако применение этого способа ограничивается необходимостью использовать мономеры с высокой реакционной способностью и большие объемы растворов исходных реагентов, поскольку при межфазной поликонденсации применяются довольно разбавленные растворы.

Процессы поликонденсации, протекающие исключительно *в твердой фазе*, в промышленности не применяются. Обычно используются процессы, в которых первая стадия протекает в растворе или расплаве, а последняя стадия — в твердой фазе. Примером такого процесса является трехмерная поликонденсация, широко применяемая в настоящее время в промышленности для получения ряда полимеров (фенолоальдегидных, эпоксидных, и др.).

Глава XII.

ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Фенолоальдегидные полимеры образуются при взаимодействии фенола и его гомологов с альдегидами, главным образом формальдегидом. В промышленности выпускают широкий ассортимент разнообразных продуктов поликонденсации фенолов, крезолов, ксилолов, многоатомных фенолов (как одноядерных, так и многоядерных) и формальдегида и в меньшей степени фурфурола, гексаметилентетрамина, низкомолекулярных полиоксиметиленов. Обычно на первой стадии получают олигомерные соединения, молекулярная масса которых относительно невелика и для большинства технических продуктов не превыша-

ет 1500—2000. Олигомеры имеют линейное или разветвленное строение; плавятся или размягчаются и хорошо растворяются в органических растворителях. Превращение их в полимеры сетчатого строения происходит, как правило, непосредственно на стадии переработки.

Фенолоальдегидные полимеры в чистом виде используются в ограниченной степени. В основном они входят в состав различных композиционных материалов. Их применяют в производстве пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков, клеев и лаков. Кроме того, их используют в производстве формовочных и углеграфитовых материалов, на их основе получают со- и пенопласты. Они хорошо совмещаются с такими полимерами, как поливинилхлорид, полиамиды, каучуки, поливинилбутираль, легко этерифицируются по фенольному гидроксилу, приобретая способность растворяться в неполярных растворителях, являясь отвердителями для эпоксидных и карбамидных олигомеров. Изделия, полученные на их основе, отличаются высокими механической прочностью, теплостойкостью, водо- и кислотостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами.

При высоких температурах в результате карбонизации из фенолоальдегидных полимеров образуются обуглероженные продукты, отличающиеся исключительно высокой термостойкостью. Процессы карбонизации лежат в основе получения так называемого стеклоуглерода — продукта высокотемпературного нагрева фенолоальдегидных полимеров в инертной атмосфере. Полимерные материалы на основе стеклоуглерода обладают высокой абляционной стойкостью, т. е. устойчивостью в условиях воздействия высокотемпературного газового потока, и широко используются в качестве тепловой защиты в авиации и космической технике.

Высокая адгезия фенолоальдегидных полимеров (особенно модифицированных) обеспечила их широкое применение для склеивания разнообразных материалов (металлов, стекла и стеклянных тканей, древесины и т. д.). Важную область применения фенолоальдегидных полимеров представляют различные лакокрасочные материалы. Низкая стоимость исходного сырья, его доступность, простота и высокая производительность технологических процессов получения и переработки фенолоформальдегидных олигомеров, хорошие потребительские свойства полимеров обеспечивают неуклонный рост объема производства этих важнейших крупнотоннажных поликонденсационных полимеров.

Краткий исторический очерк

Впервые смолообразные продукты конденсации фенола с ацетальдегидом в присутствии соляной кислоты были получены в 1872 г. Байером. Однако его работы не привели к практическим результатам, так как «осмоление», с

точки зрения химика-органика, представляло помеху для выделения индивидуальных соединений. В 1891 г. Клееберг установил, что при взаимодействии фенола с избытком формальдегида образуются неплавкие и нерастворимые продукты пористой структуры. Однако лишь к 1909 г. Бекеланд и Лебах технически обосновали возможность промышленного производства фенолоформальдегидных олигомеров и пластических масс на их основе, получивших в США и Европе название *Бикелитов*.

В 1912—1913 гг. Г. С. Петров, В. И. Лосев и К. И. Тарасов разработали способ производства *карболитов* — первых отечественных пластмасс на основе продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом, получаемых в присутствии нефтяных сульфокислот (контакт Петрова). До 1925 г. прессовочные материалы изготовлялись на основе спиртовых растворов или водных эмульсий жидких терморективных олигомеров.

После 1925 г. было освоено производство прессовочных материалов из твердых термопластичных олигомеров, древесной муки и уротропина. В последующие годы основное значение приобрели модифицированные полимеры, применение которых позволило получать материалы с улучшенными физико-механическими показателями.

В настоящее время на основе фенолоальдегидных олигомеров изготовляют разнообразные пластические массы, называемые *фенопластами*.

Сырье для получения фенолоальдегидных полимеров

Основным сырьем для производства фенолоальдегидных полимеров служат фенол и формальдегид. Кроме фенола, используют и некоторые гомологи (крезолы, ксиленолы) и двухатомный фенол — резорцин. Из других альдегидов все большее применение находит фурфурол.

Фенол. Свежеперегнаннный фенол представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы с темп. пл. 41 °С и темп. кип. 182 °С. При хранении, особенно во влажной атмосфере и в присутствии небольших количеств солей железа и меди, он быстро приобретает красную окраску. Фенол смешивается в любых соотношениях со спиртом, водой (при нагревании свыше 60 °С), хорошо растворим в эфире, хлороформе, глицерине, сероуглероде. Получают фенол из каменноугольной смолы (продукта коксования) и синтетическим путем.

В каменноугольной смоле коксохимического производства содержится от 0,01 до 0,1% фенолов, в продуктах полукоксования от 0,5 до 0,7%; в масле, образующемся при гидрогенизации, и в сточной воде, вместе взятых, — от 0,8 до 3,7%. В смоле бурого угля и сточных водах полукоксования содержится от 0,1 до 0,4% фенолов. Каменноугольную смолу перегоняют, отбирая фенольную фракцию, выкипающую при 160—250 °С. В состав фенольной фракции входят фенол и его гомологи (25—40%), нафталин (25—40%) и органические основания (пиридин, хинолин). Нафталин отделяют фильтрованием, а оставшуюся часть фракции обрабатывают 10—14%-ным раствором едкого натра. Образовавшиеся феноляты отделяют от нейтральных масел и пиридиновых оснований путем продувки острым паром, а затем обрабатывают диоксидом углерода. Выделенные сырые фенолы подвергают ректификации, отбирая последовательно фенол, крезолы и ксиленолы.

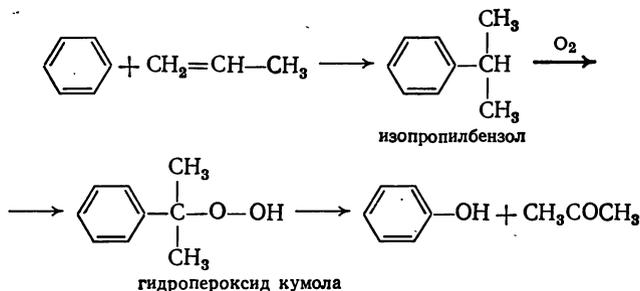
Большая часть фенола, производимого в настоящее время в промышленном масштабе, получается различными синтетическими методами.

1. По бензолсульфонатному методу бензол смешивают с купоросным маслом. Полученный продукт обрабатывают содой и получают натриевую соль бензолсульфокислоты, после чего раствор упаривают, отделяют выпавший сульфат натрия, а натриевую соль бензолсульфокислоты сплавляют со щелочью. Образовавшийся фенолят натрия либо насыщают диоксидом углерода, либо добавляют серную кислоту до начала выделения диоксида серы и отгоняют фенол.

2. Хлорбензольный метод заключается в прямом хлорировании бензола газообразным хлором в присутствии железа или его солей и омылении образующегося хлорбензола раствором едкого натра или при гидролизе в присутствии катализатора.

3. Модифицированный метод Рашига основан на окислительном хлорировании бензола хлористым водородом и воздухом с последующим гидролизом хлорбензола и выделением фенола перегонкой.

4. Кумольный метод заключается в алкилировании бензола, окислении полученного изопропилбензола в гидропероксид кумола и последующем разложении его на фенол и ацетон:



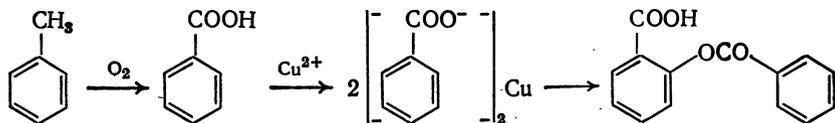
Изопропилбензол получают действием на бензол чистого пропилена или пропан-пропиленовой фракции нефтекрекинга, очищенной от других ненасыщенных соединений, влаги, меркаптанов и сероводорода, отравляющих катализатор. В качестве катализатора используют трихлорид алюминия, растворенный в полиалкилбензоле, например в диизопропилбензоле. Алкилирование ведут при 85 °С и избыточном давлении 0,5 МПа, что обеспечивает протекание процесса в жидкой фазе. Изопропилбензол окисляют в гидропероксид кислородом воздуха или техническим кислородом при 110—130 °С в присутствии солей металлов переменной валентности (железо, никель, кобальт, марганец). Разлагают гидропероксид разбавленными кислотами (серной или фосфорной) или небольшими количествами концентрированной серной кислоты при 30—60 °С. После ректификации получают фенол, ацетон и некоторое количество α-метилстирола.

Промышленный кумольный метод, разработанный в СССР, является экономически наиболее выгодным по сравнению с другими методами получения фенола. Получение фенола через бензолсульфокислоту связано с расходом больших количеств хлора и щелочей. Окислительное хлорирование бензола связано с большим расходом пара — в 3—6 раз большим, чем при применении других методов; кроме того, при хлорировании происходит сильная коррозия аппаратуры, что требует применения специальных материалов.

Кумольный метод прост по аппаратурному оформлению и позволяет получать одновременно два технически ценных продукта: фенол и ацетон.

5. При окислительном декарбосилировании бензойной кислоты сначала проводят жидкофазное каталитическое окисление толуола в бензойную кислоту, которая в присутствии Cu^{2+} превращается в бензолсалициловую кислоту.

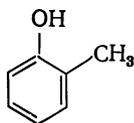
Этот процесс может быть описан следующей схемой:



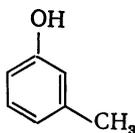
Бензолсалициловая кислота разлагается водяным паром на салициловую и бензойные кислоты. Фенол образуется в результате быстрого декарбосилирования салициловой кислоты.

Крезолы. Технический крезол (трикрезол) — темная маслянистая жидкость, выкипающая при 185—205 °С. Она представляет собой труднораде-

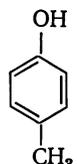
лимую смесь трех изомеров с близкими температурами кипения:



o-крезол



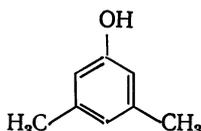
m-крезол



p-крезол

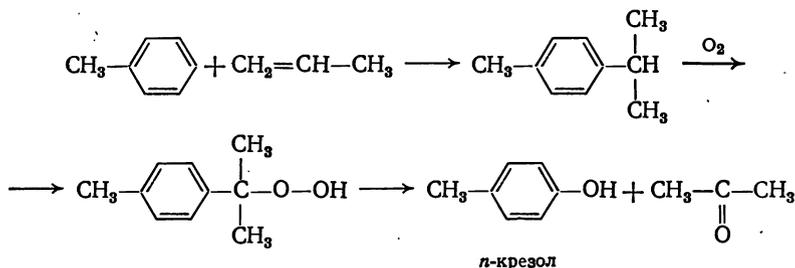
Крезолы получают из фенольной фракции каменноугольной смолы.

Ксиленолы. Технический продукт — темная маслянистая жидкость с неприятным запахом; представляет собой смесь шести изомеров. Наиболее ценным из них является 3,5-ксиленол



который способен образовывать термореактивные полимеры при поликонденсации с формальдегидом. Ксиленолы получают из каменноугольной смолы, отбирая фракцию, выкипающую в интервале температур 210—225 °С.

Крезолы и ксиленолы могут быть получены также из продуктов термической обработки бурого угля, битуминозных сланцев, торфа, древесины. Синтез гомологов фенола может быть осуществлен по методу Сергеева, например



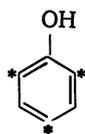
Резорцин представляет собой белое кристаллическое вещество с темп. кип. 276,5 °С и темп. пл. 110 °С. Получают резорцин сульфированием бензола до *m*-бензолдисульфокислоты, которую после нейтрализации сплавляют с едким натром. Резорцин выделяют из водного раствора подкислением и очищают перегонкой в вакууме или кристаллизацией.

Особенности процессов синтеза фенолоальдегидных полимеров

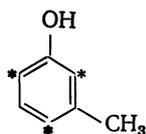
В результате взаимодействия фенола с альдегидами образуются олигомеры и полимеры, строение которых зависит от функциональности использованного фенола, типа альдегида, мольного соотношения реагентов и рН реакционной среды. При этом образуются либо линейные (или слабо разветвленные) термопластичные продукты, которые называются *новолаками*,

либо сильно разветвленные термореактивные олигомеры, называемые *резололами*.

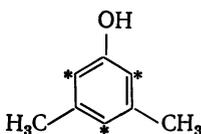
В фенолах реакционноспособными являются атомы водорода, находящиеся в орто- и пара-положениях к гидроксильной группе. Поэтому из одноатомных фенолов *трифункциональными* являются фенол, *m*-крезол и 3,5-ксиленол, а из двухатомных — резорцин:



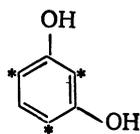
фенол



m-крезол

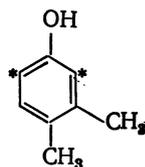
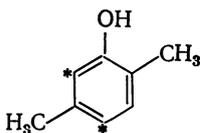
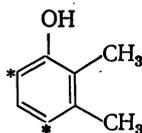
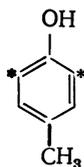
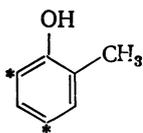


3,5-ксиленол



резорцин

К *бифункциональным* относятся фенолы с заместителем в орто- или пара-положении — *o*- и *p*-крезолы 2,3-, 2,5- и 3,4-ксиленолы:



2,6- и 2,4-Ксиленолы — монофункциональны.

При поликонденсации формальдегида и фурфурола с трифункциональными фенолами могут получаться как термопластичные, так и термореактивные олигомеры. Бифункциональные фенолы образуют только термопластичные олигомеры.

Из альдегидов лишь формальдегид и фурфурол способны образовывать термореактивные олигомеры при поликонденсации с трифункциональными фенолами. Другие альдегиды (уксусный, масляный и т. д.) вследствие пониженной химической активности и пространственных затруднений не образуют термореактивных олигомеров.

Термопластичные (новолачные) олигомеры образуются в следующих случаях:

а) при избытке фенола (соотношение фенол : формальдегид 1 : 0,78—0,86) в присутствии кислотных катализаторов; при отсуствии избытка фенола образуются резольные олигомеры;

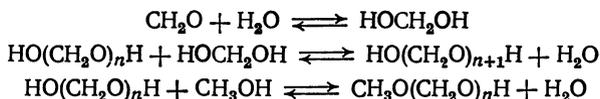
б) при большом избытке формальдегида (соотношение фенол : формальдегид 1 : 2—2,5) в присутствии сильных кислот в качестве катализатора; получаемые в этом случае олигомеры не отверждаются при нагревании, но при добавлении к ним небольшого количества оснований переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Термореактивные (резольные) олигомеры образуются в следующих случаях:

а) при поликонденсации избытка трифункционального фенола с формальдегидом в присутствии основных катализаторов (в щелочной среде терморреактивные олигомеры получают даже при очень большом избытке фенола, который в этом случае остается растворенным в продукте реакции);

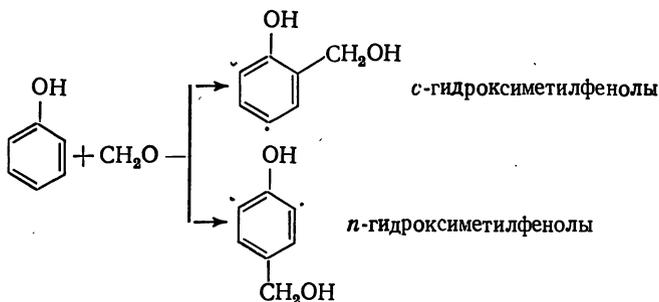
б) при небольшом избытке формальдегида в присутствии как основных, так и кислотных катализаторов.

Особенностью взаимодействия фенолов с формальдегидом является использование формальдегида главным образом в виде водных растворов. Такой раствор имеет сложный состав вследствие протекания следующих обратимых реакций:



В реакции с фенолом участвует наиболее реакционноспособный свободный формальдегид, концентрация которого в растворе мала. По мере расходования формальдегида происходит смещение равновесия влево. При этом скорость образования формальдегида выше скорости его расходования на реакцию с фенолом. Поэтому в процессе взаимодействия фенола с формальдегидом стадии дегидратации метиленгликоля, деполимеризации олигооксиметиленгликолей и разложения полуацеталей не являются лимитирующими.

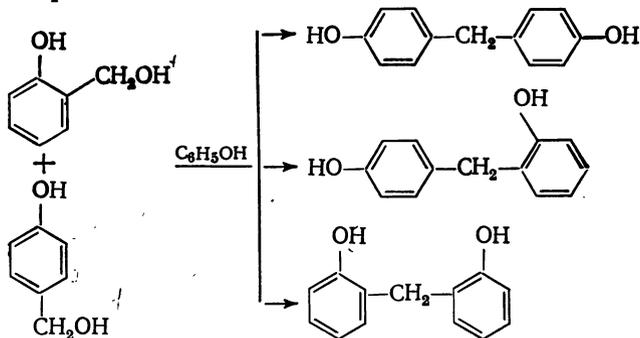
Кинетика и механизм процесса образования фенолоформальдегидных олигомеров определяются типом используемого катализатора. В присутствии кислот реакция протекает следующим образом:



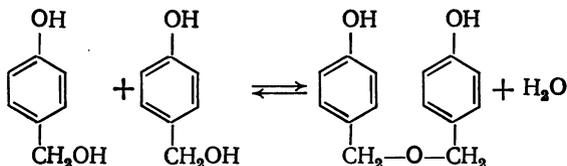
Вначале эти соединения образуются примерно в равных количествах, затем вследствие более высокой реакционной способности доля пара-изомера становится меньше. Суммарное содержание моногидроксиметилфенолов в реакционной среде вначале возрастает, достигая 6—8%, а затем начинает снижаться, поскольку скорость реакций присоединения почти на порядок ниже скорости реакций конденсации.

По мере протекания конденсации образуются 4,4'- и 2,4'-ди-

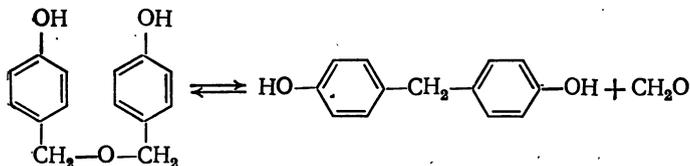
гидроксидифенилметаны, а затем в меньшем количестве 2,2'-дигидроксидифенилметан:



В продуктах реакции на начальной стадии конденсации обнаружены также 1,3-бензодиоксан и полуацетальные производные гидроксиметилфенолов. При этом в продуктах поликонденсации почти отсутствуют ди- и тригидроксиметилфенолы и дигидроксидибензиловые эфиры. Последние образуются при взаимодействии гидроксиметильных производных фенола друг с другом:



Малая концентрация этих соединений в реакционной массе объясняется их низкой стойкостью. Дигидроксидибензиловые эфиры разлагаются с выделением формальдегида:

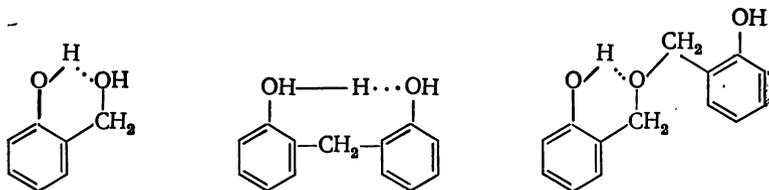


Кроме того возможен фенолиз дигидроксидибензиловых эфиров ($K=2 \cdot 10^{10}$ при 25°C), в результате которого образуется смесь продуктов, содержащая *o*-гидроксиметилфенол, 2,2'- и 2,4'-дигидроксидифенилметаны, а также трех- и четырехядерные мономеры с метиленовыми связями. Ниже приведены данные о константах равновесия этих реакций:

Реакция	Константа равновесия	
	при 25°C	при 100°C
Образование гидроксиметилфенолов	$8 \cdot 10^3$	10^2
Образование дигидроксидифенилметанов	10^9	$3 \cdot 10^6$
Образование дигидроксидибензиловых эфиров	$8 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Разрушение диметиленэфирной связи	$2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$

Как видно из значений констант равновесия, образование метиленового мостика между фенильными ядрами термодинамически намного выгоднее, чем мостика $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (соответствующие константы равновесия различаются на 8—9 порядков). В обычных условиях синтеза фенолоформальдегидных олигомеров, при использовании формальдегида в виде водных растворов, образование дигидроксидибензиловых эфиров практически невозможно.

При использовании орто-замещенных производных фенола соответствующие орто-изомеры дополнительно стабилизируются за счет образования внутримолекулярной водородной связи:



На последующих стадиях химического процесса происходит взаимодействие моногидроксиметильных производных фенола с дигидроксидифенилметанами. Реакции присоединения и конденсации, протекающие в кислой среде, имеют первый порядок по каждому из реагентов, в константы скорости — прямо пропорциональны активности ионов водорода. Энергии активации реакций присоединения 78,6—134,0 кДж/моль, реакции конденсации фенола с *o*-гидроксиметилфенолом 77,5—95,8 кДж/моль и с *p*-гидроксиметилфенолом 57,4—79,2 кДж/моль. Скорость реакций присоединения и конденсации по незамещенным орто-положениям новолачного олигомера мало зависит от молекулярной массы, т. е. все свободные орто-положения имеют равную реакционную способность. Увеличение конверсии мономеров приводит к разделению реакционной массы на два слоя: водный и олигомерный, после чего реакция продолжается в гетерогенной системе. Взаимодействие на границе раздела фаз практически не имеет значения ввиду относительно медленного протекания рассматриваемых реакций. Наличие в феноле трех реакционноспособных групп создает предпосылки для изомерии фенолоформальдегидных олигомеров. Их изомерный состав определяется соотношением скоростей реакций по *o*- и *p*-положениям фенольных ядер. Реакционная способность этих положений зависит от природы катализатора, pH среды и температуры. В условиях, обычных для получения новолачных олигомеров (катализатор — кислота, pH=0—2, 37%-ный раствор формалина, температура около 100 °C) незамещенные пара-положения фенольных звеньев и пара-гидроксиметильные группы значительно активнее соответствующих орто-положений и орто-гидроксиметильных групп. Это различие особенно значительно

в случае реакций конденсации, что видно из данных, приведенных ниже:

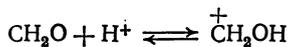
Реакции	Константа скорости, $k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
Фенол \rightarrow <i>o</i> -гидроксиметилфенол	1,5	93,5
Фенол \rightarrow <i>p</i> -гидроксиметилфенол	1,8	79,6
<i>o</i> -Гидроксиметилфенол \rightarrow 2,2'-дигидрокси-фенилметан	5,9	96,0
<i>p</i> -Гидроксиметилфенол \rightarrow 2,4'-дигидрокси-фенилметан	35,6	79,3
<i>o</i> -Гидроксиметилфенол \rightarrow 2,4'-дигидрокси-фенилметан	14,8	78,0
<i>p</i> -Гидроксиметилфенол \rightarrow 4,4'-дигидрокси-фенилметан	83,9	72,5

Скорость реакций по орто-положениям возрастает с увеличением pH и температуры. Изомерный состав продуктов поликонденсации в водном растворе мало зависит от природы кислоты. В случае проведения поликонденсации в органических растворителях (этиловый спирт, толуол, тетрачлорэтан) доля орто-замещения снижается в ряду кислот: уксусная > щавелевая > бензолсульфокислота > соляная. В обычных новолаках содержится 50—60% орто-, пара-метиленовых связей, 10—25% орто-, орто- и 25—30% пара-, пара-метиленовых связей.

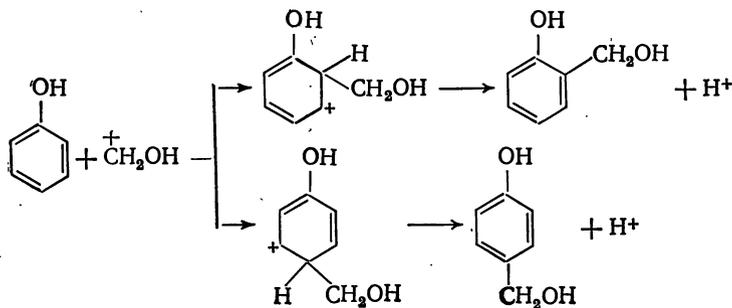
В процессе получения фенольных олигомеров образуются линейные и разветвленные продукты. Однако степень разветвленности невелика, так как доля тризамещенных фенольных звеньев составляет 10—15%. Малая степень разветвленности объясняется тем, что исходная смесь изомеров содержит избыток фенола.

Поликонденсация в кислой среде

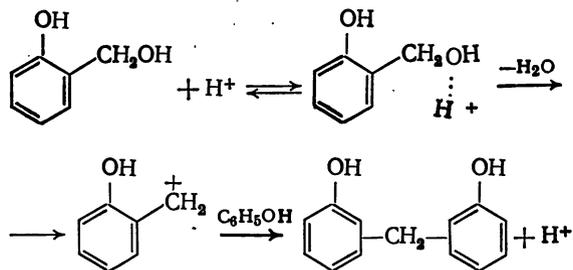
При кислотном катализе реакция протекает по следующему механизму. Сначала происходит протонизация формальдегида



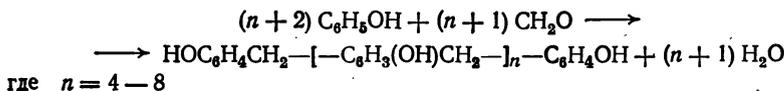
Далее возникший карбониевый ион атакует фенол, образуя ион гидроксиметилфенола



В кислой среде гидроксиметилфенолы образуют сравнительно устойчивые и долгоживущие карбониевые ионы, которые реагируют как электрофильные агенты с фенолом или его гидроксиметильными производными:



В общем виде процесс получения новолака может быть представлен схемой:



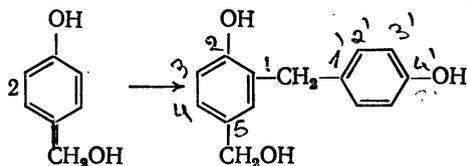
Уменьшение избытка фенола в исходной смеси сопровождается возрастанием молекулярной массы образующегося новолака, и при соотношении, близком к эквимольному, можно получить полимер пространственного строения.

В молекулах новолаков, полученных из трифункционального фенола или смеси фенолов, содержащей хотя бы один трифункциональный фенол, еще остаются активные атомы водорода в орто- и пара-положениях к фенольным гидроксилам. Поэтому при обработке их формальдегидом с заменой кислотного катализатора основным можно получить резол или непосредственно неплавкий и нерастворимый полимер резит. Резит получается также при действии на новолак полимеров формальдегида (параформ, α -полиоксиметилен, β -полиоксиметилен) или гексаметилентетрамина. В последнем случае, по-видимому, в процессе отверждения участвуют ди- и триметиламины, образующиеся при разложении гексаметилентетрамина, а выделяющийся аммиак играет роль катализатора.

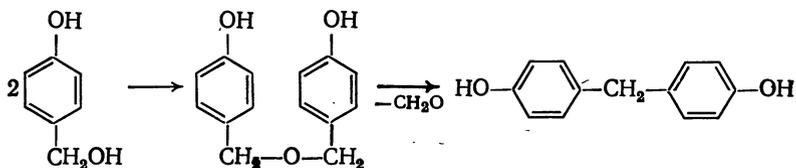
Новолаки, полученные из бифункциональных фенолов (*o*- и *n*-крезолов), при обработке формальдегидом не переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Однако если такие олигомеры нагревать выше 180°C , они способны переходить, хотя и медленно, в неплавкое и нерастворимое состояние. Аналогичная картина наблюдается при $250-280^\circ\text{C}$ и для новолаков, получаемых поликонденсацией 1 моль фенола с 0,8 моль формальдегида, что можно объяснить активацией атомов водорода в мета-положении к фенольным гидроксилам или взаимодействием последних с образованием эфирных связей.

Поликонденсация в щелочной среде

При взаимодействии фенола с формальдегидом в щелочной среде так же, как и в случае кислотного катализа, сначала образуются *o*- и *p*-гидрокси-метилфенолы, затем 2,4- и 2,6-дигидрокси-метилфенолы и, наконец, тригидрокси-метилфенолы. В поликонденсации преимущественно участвуют пара-гидрокси-метильные группы и незамещенные пара-положения фенольных ядер. Из гидроксиметильных производных наиболее реакционноспособным является 2,6-дигидрокси-метилфенол, который быстро реагирует с формальдегидом с образованием тригидрокси-метилфенола. Образующиеся в щелочной среде гидроксиметилфенолы (в отличие от кислот) весьма устойчивы. Поэтому при температуре реакции не выше 60 °С гидроксиметилфенолы остаются практически единственными продуктами реакции. С повышением температуры гидроксиметилпроизводные начинают взаимодействовать как между собой, так и с фенолом. Основным продуктом при гомоконденсации *p*-гидрокси-метилфенола является 5-гидрокси-метил-2,4'-дигидрокси-дифенилметан



При этом по аналогии с кислотным катализом также происходит образование 4,4'-дигидрокси-дифенилметана. Однако, поскольку это соединение обнаружено и в отсутствие фенола, реакция, по-видимому протекает через промежуточное образование неустойчивого дигидрокси-дипенилового эфира:



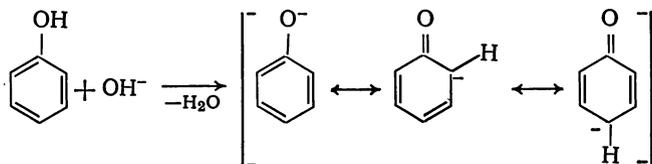
Следует отметить, что в щелочной среде вообще устойчивые соединения с диметиленэфирной связью $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ в заметных количествах не образуются. Соотношение пара- и орто-замещенных гидроксиметилфенолов зависит от pH среды: с уменьшением pH доля пара-замещенных продуктов уменьшается (при pH=13 оно составляет 0,38, при pH=8,7 оно равно 1,1). В зависимости от использованного щелочного катализатора в ряду катионов это соотношение увеличивается в следующей последовательности: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Li} < \text{Na} < \text{K}$. При $\text{pH} \leq 9$ реакции присоединения имеют первый порядок по фенолу и формальдегиду, скорость их прямо пропорциональна концентрации OH^- -ионов. Для катализа NaOH при 57 °С и $\text{pH} \approx 8,3$

получены следующие значения констант скорости и энергий активации:

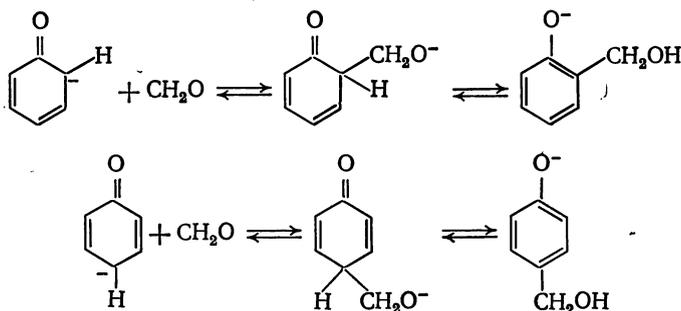
Реакции	Константа скорости, $k \cdot 10^3$, л·моль/с	Энергия активации, кДж/моль
Фенол \rightarrow <i>o</i> -гидроксиметилфенол	1,45	68,55
Фенол \rightarrow <i>p</i> -гидроксиметилфенол	0,78	65,20
<i>o</i> -Гидроксиметилфенол \rightarrow 2,6-дигидрокси- метилфенол	1,35	67,71
<i>o</i> -Гидроксиметилфенол \rightarrow 2,4-дигидрокси- метилфенол	1,02	60,61
<i>p</i> -Гидроксиметилфенол \rightarrow 2,4-дигидрокси- метилфенол	1,35	77,23
2,6-Дигидроксиметилфенол \rightarrow 2,4,6-тригидро- ксиметилфенол	2,13	58,40
2,4-Дигидроксиметилфенол \rightarrow 2,4,6-тригидро- ксиметилфенол	0,84	60,19

Таким образом, взаимодействие гидроксиметильных производных между собой происходит быстрее, чем их реакции с фенолом.

Механизм взаимодействия фенола с формальдегидом в условиях основного катализа включает образование анионов псевдокислоты с высокой нуклеофильностью

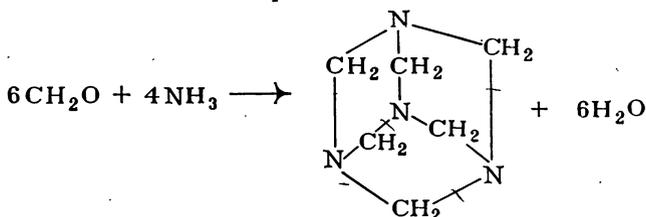


Локализация отрицательного заряда в орто- и пара-положениях псевдокислоты делает их высоко реакционноспособными по отношению к электрофильным агентам, в частности к формальдегиду:

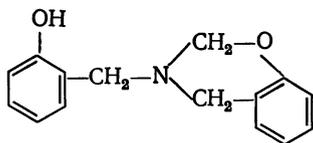


Отрицательный заряд в фенолят-ионе смещается к кольцу за счет индуктивного влияния и эффекта сопряжения. При этом электронная плотность в орто- и пара-положениях повышается в большей степени, чем на кислороде гидроксиметильной группы, так как передача заряда через π -связи более эффективна, чем через σ -связи. Поэтому орто- и пара-положения ядра обладают большей нуклеофильностью, чем гидроксиметильная группа. Следствием этого является атака электрофильного агента по кольцу, что сопровождается образованием метиленовой связи (а не диметиленэфирной). Скорость реакции максимальна при $pH = pK_a$ реагентов и минимальна при $pH = 4-6$. При этих значениях pH резольные олигомеры наиболее стабильны.

Некоторую специфику имеет реакция фенола с формальдегидом при использовании в качестве катализатора аммиака. Аммиак легко количественно реагирует с формальдегидом с образованием гексаметилентетрамина

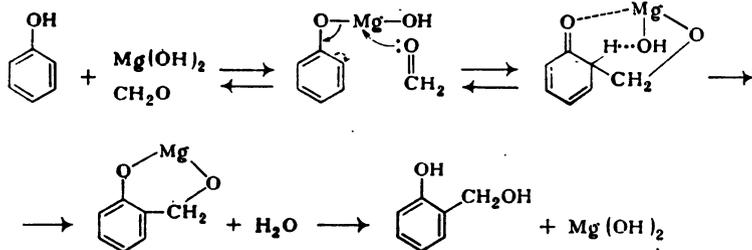


Поэтому, наряду с взаимодействием фенола с формальдегидом может протекать реакция фенола с гексаметилентетрамином. Естественно, что вероятность этой реакции зависит от соотношения $\text{CH}_2\text{O} : \text{NH}_3$. Чем оно меньше, тем больше вероятность протекания второй реакции, следствием которой является присутствие в продуктах реакции, наряду с гидроксиметилфенолами, 2-гидроксibenзиламина, 2,2'-дигидроксибензиламина, а также производного бензоксазина строения

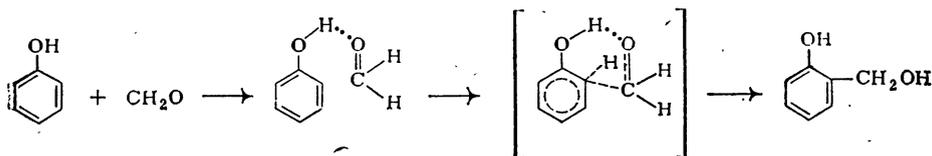


Применение в качестве катализаторов солей, оксидов или гидроксидов металлов приводит в ряде случаев к существенному увеличению доли олигомеров, содержащих орто-замещенные фенольные ядра. Орто-ориентирующим влиянием обладают катионы Zn , Cd , Mg , Ca , Sr , Ba , Mn , Co , Ni , Fe , Pb . Орто-ориентирующее влияние указанных катализаторов проявляется особенно заметно при $pH = 4-7$, когда каталитическое действие ионов H^+ и OH^- минимально. Поэтому в качестве катализаторов чаще всего используют соли слабых карбоновых кислот,

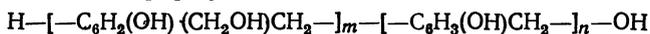
например ацетаты. Образование гидроксиметилфенолов при катализе гидроксидами металлов можно представить следующим образом:



Таким путем можно получать как новолаци, так и резолю. Орто-изомеры преимущественно образуются и в случае некаталитической реакции, для которой предложен механизм, согласно которому реакция идет через Н-комплекс фенол — формальдегид



Резолю представляют собой смесь линейных и разветвленных продуктов общей формулы:



где $n = 2, 5$, $m = 4 - 10$.

Молекулярная масса резолюв (от 400 до 800—1000) ниже, чем новолачных олигомеров, поскольку для предотвращения гелеобразования поликонденсацию проводят очень быстро. При нагревании резолю постепенно отверждаются, т. е. превращаются в полимеры пространственного строения. В процессе отверждения резолюных олигомеров различают три стадии.

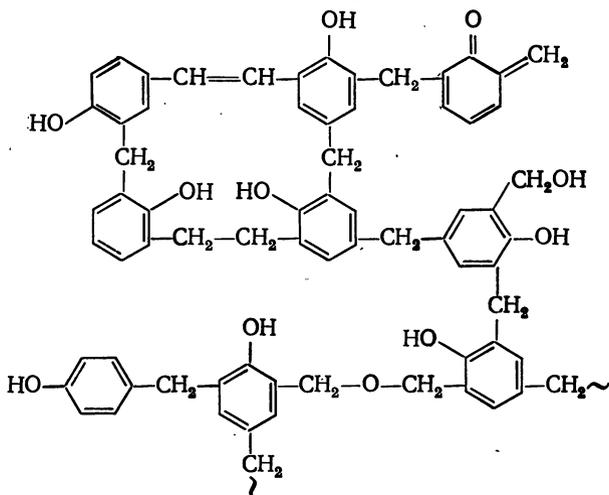
В *стадии А*, называемой также *резольной*, олигомер по своим физическим свойствам аналогичен новолачному олигомеру, поскольку так же, как и новолак, он плавится и растворяется в щелочах, спирте и ацетоне. Но в отличие от новолака резол представляет собой нестойкий продукт, который при нагревании переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

В *стадии В* полимер, называемый *резитолом*, лишь частично растворяется в спирте и ацетоне, не плавится, но еще сохраняет способность размягчаться (при нагревании переходит в высокоэластическое, каучукоподобное состояние) и набухать в растворителях.

В *стадии С* — конечной стадии отверждения — полимер, называемый *резитом*, представляет собой неплавкий и нераство-

римый продукт, не размягчающийся при нагревании и не набухающий в растворителях.

В стадии резита полимер имеет высокую разноразветвленность и очень сложное пространственное строение



Эта формула показывает лишь содержание определенных групп и группировок, но не отражает их количественного соотношения. В настоящее время считается, что фенолоформальдегидные полимеры являются довольно редко сшитыми (небольшое число узлов в трехмерной сетке). Степень завершенности реакции на последней стадии отверждения невелика. Обычно расходуется до 25% функциональных групп, образующих связи в трехмерной сетке.

Производство новолачных олигомеров

Новолачные олигомеры получают в промышленности как периодическим, так и непрерывным способами.

По периодическому способу синтез олигомера и сушка проводятся в одном аппарате (одноаппаратная схема). Технологический процесс состоит из стадий подготовки и загрузки сырья, поликонденсации, сушки олигомера, слива, охлаждения и измельчения готового продукта (рис. XII.1).

Подготовка и загрузка сырья. Подготовка сырья включает операции, связанные с заполнением весовых мерников-дозаторов. Поскольку фенол при обычных температурах представляет собой твердый продукт, перекачка его расплава по коммуникациям связана с необходимостью обогрева или тщательной изоляции трубопроводов, особенно в зимнее время. Для предотвращения затвердевания фенола в линии иногда предварительно готовят смесь фенола с водным раствором формальдегида в

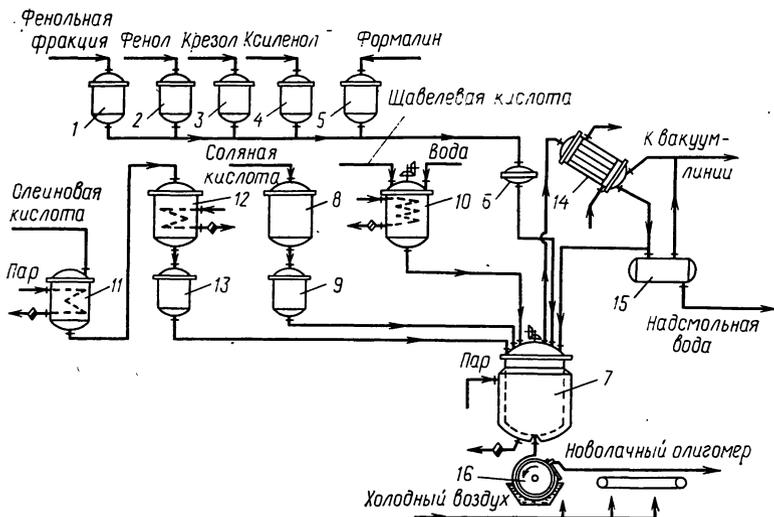


Рис. XII.1. Схема производства новолачных фенолформальдегидных олигомеров периодическим способом:

1, 2, 3, 4, 5, 9, 13 — мерники сырья; 6 — сетчатый фильтр; 7 — реактор поликонденсации и сушки; 8 — напорная емкость; 10 — аппарат для растворения щавелевой кислоты; 11 — плавитель олеиновой кислоты; 12 — напорная емкость олеиновой кислоты; 14 — кожухотрубный холодильник; 15 — сборник конденсационной воды; 16 — охлаждающий барабан.

определенном соотношении и после тщательного перемешивания подают ее в весовой мерник.

Большое значение в производстве новолаков имеет правильный расчет количества сырья, загружаемого в реактор. Неточная дозировка, например увеличение количества формальдегида, может привести к получению вместо новолака резольного олигомера и к отверждению его непосредственно в аппарате. Такой продукт не перерабатывается в изделие (из-за неплавкости и нерастворимости). Обычно при получении новолаков на 100 масс. ч. фенола приходится 25,0—27,5 масс. ч. формальдегида, что соответствует мольному соотношению фенол : формальдегид 1 : 0,78—0,86. Для некоторых марок новолаков мольное соотношение фенол : формальдегид составляет 1 : 0,97, т. е. очень близко к эквимольному.

Количество катализатора составляет 0,2—1,5 масс. ч. на 100 масс. ч. фенола. В производстве новолачных олигомеров в качестве катализаторов используют как минеральные, так и органические кислоты. Из минеральных кислот чаще всего применяют соляную кислоту — одну из наиболее сильных кислот. А поскольку скорость реакции поликонденсации фенола с формальдегидом пропорциональна концентрации водородных ионов, соляная кислота является одним из наиболее активных катализаторов. Обычно рН исходной смеси для новолака составляет 1,5—1,8.

Поликонденсация фенола с формальдегидом протекает со значительным выделением тепла, что при высокой скорости реакции сопровождается интенсивным кипением смеси и может привести к выбросу ее из аппарата. Поэтому соляную кислоту вводят обычно в два-три приема и ведут процесс при более низком коэффициенте заполнения аппарата.

Из органических кислот чаще всего применяют щавелевую кислоту. Она имеет сравнительно невысокую степень диссоциации, что дает возможность регулировать скорость процесса поликонденсации в широких пределах. Поскольку в присутствии щавелевой кислоты реакция протекает с меньшей скоростью, допускаются более высокие коэффициенты заполнения, которые компенсируют увеличение продолжительности цикла.

Природа применяемого катализатора влияет не только на скорость реакции поликонденсации, но и на некоторые технологические свойства полимеров. В связи с этим различают катализаторы легко- и трудноудаляемые из олигомеров. Соляная кислота легко удаляется в процессе сушки из олигомера вместе с парами воды и этим выгодно отличается от щавелевой кислоты, при использовании которой получают продукты с относительно высокой кислотностью и, следовательно, довольно низкими диэлектрическими показателями. Вместе с тем применение щавелевой кислоты позволяет получать более светлые и светостойкие новолаки, чем при использовании соляной кислоты. К недостаткам, связанным с применением в качестве катализатора соляной кислоты, следует отнести ее корродирующее действие на аппаратуру.

Серную кислоту используют в производстве фенолоформальдегидных олигомеров сравнительно редко. Она сильно корродирует аппаратуру и остается в олигомере в значительном количестве, что вызывает необходимость ее последующей нейтрализации. К недостаткам серной кислоты как катализатора следует отнести также получение интенсивно окрашенных темных полимеров.

Конденсация и сушка олигомеров. После загрузки всех компонентов в реактор и интенсивного перемешивания начинают нагревание смеси. На этой стадии процесса холодильник работает как обратный, возвращая в сферу реакции исходное сырье и, следовательно, обеспечивая более полное его использование.

По мере увеличения степени поликонденсации происходит разделение реакционной массы на два слоя: олигомерный и водный слои, включающий не вступившие в реакцию исходные продукты и растворимые в воде гидроксиметилфенолы. Образование гетерогенной системы происходит по достижении макромолекулами длины, превышающей 18 нм, и объясняется высокой гидрофобностью новолачных олигомеров. Дальнейший процесс поликонденсации продолжается в гетерогенной системе. Концентрация фенола в олигомерной фазе выше, чем в водной;

для формальдегида наблюдается обратная картина. Концентрация кислоты (соляной) в водной фазе в 4—9 раз выше, чем в олигомерной. Процесс поликонденсации после расслоения продолжается в обеих фазах. Вероятно, взаимодействия на границе раздела фаз не происходит, поскольку константы скорости реакций фенола с формальдегидом на несколько порядков меньше констант скорости реакций, лимитируемых диффузией ($1 \cdot 10^4$ — $1 \cdot 10^6$). Чем продолжительнее процесс, тем полнее связываются фенол и формальдегид, тем больше выход новолака и его средняя молекулярная масса. При одинаковых условиях поликонденсации чем больше отношение формальдегида к фенолу (в допустимых для новолачных олигомеров пределах), тем больше выход олигомеров по отношению к фенолу, тем выше температура размягчения образующегося новолака и его средняя молекулярная масса.

Поликонденсация фенола с формальдегидом с образованием новолака — сильноэкзотермический процесс, связанный с выделением 586,6 кДж теплоты на 1 кг вступившего в реакцию фенола. Поэтому нагревание реакционной смеси прекращают по достижении 55—65 °С, после чего она нагревается до кипения (90—98 °С) за счет теплоты реакции. Для предотвращения бурного кипения в рубашку реактора иногда подают охлаждающую воду и проводят поликонденсацию под вакуумом, что приводит к понижению температуры вследствие более интенсивного испарения.

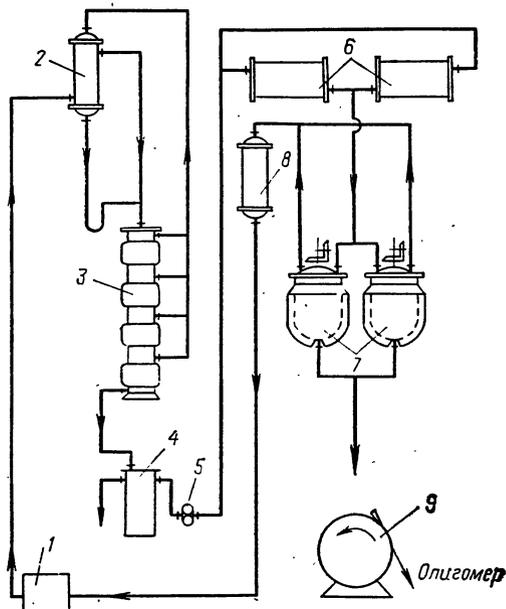
В ходе поликонденсации содержание фенола и формальдегида в водной фазе и конденсате постепенно уменьшается и через определенное время (примерно 1 ч) устанавливается почти на постоянном уровне, что свидетельствует об окончании первой стадии процесса поликонденсации.

Сушка олигомеров осуществляется при включенном прямом холодильнике. В процессе сушки удаляются летучие продукты: вода, формальдегид, летучий катализатор, некоторые побочные продукты реакции и часть непрореагировавшего фенола. Поскольку сушка проводится в вакууме (на начальной стадии остаточное давление должно быть не выше 332 кПа), температура за счет интенсивного испарения быстро снижается до 85—90 °С. В процессе сушки происходит и дальнейшая поликонденсация, сопровождающаяся увеличением вязкости олигомеров и снижением содержания свободного фенола. Увеличению вязкости и особенно температуры каплепадения способствует повышение температуры в конце сушки, поэтому процесс обычно заканчивают при 120—130 °С. В процессе сушки допускается повышение температуры до 160 °С. После окончания сушки в олигомер вводят смазывающие вещества, например олеиновую кислоту.

Производство новолачных олигомеров непрерывным способом осуществляют в аппаратах «идеального» смешения и вытеснения.

Рис. XII.2. Схема производства новолачных фенолоформальдегидных олигомеров непрерывным способом:

1 — дозировочный насос; 2 — рекуперационный теплообменник; 3 — реактор; 4 — отстойник; 5 — насос; 6 — выпарной аппарат; 7 — стандартизатор; 8 — холодильный барaban; 9 — охлаждающий барабан.



В промышленности непрерывный технологический процесс проводится с использованием многосекционного аппарата, в каждой секции которого поддерживается режим, близкий к «идеальному» смешению.

При производстве новолачных олигомеров (рис. XII.2) поликонденсация протекает в реакторе, представляющем собой колонну из трех—четырех секций (царг), отделенных одна от другой перегородками. Движущей силой процесса в этом случае является разность концентраций исходных компонентов в смеси, поступающей в аппарат и находящейся в нем. Эта разность постепенно уменьшается от первой секции к последней.

В условиях непрерывной работы аппарата увеличение производительности достигается за счет сокращения затрат времени на загрузку, выгрузку и разогрев смеси. Многосекционный аппарат позволяет понизить вероятность выхода из реакционной зоны непрореагировавших исходных веществ в результате многократного смешения их с реакционной массой. Кроме того, в таких аппаратах более полно используется объем. Непрерывный способ позволяет интенсифицировать производство новолачов более чем в 3 раза при исключительно высокой стабильности выпускаемой продукции. Он особенно целесообразен при выпуске небольшого ассортимента новолачов в большом объеме. Непрерывное производство новолачов впервые в мировой практике организовано в СССР.

Фенол, водный раствор формальдегида и катализатор с помощью дозировочного насоса 1 подаются в рекуперационный теплообменник 2. Разогретая смесь исходных компонентов поступает в реактор 3. Образовавшиеся пары поступают в рекуперационный теплообменник 2 и конденсируются, отдавая тепло на нагрев исходной смеси компонентов. Температура в реакторе 94—98 °С. Реакционная смесь перетекает из одной секции колонны в другую по внешним трубопроводам, которые соединяют верхнюю часть каждой предыдущей секции с нижней частью последующей. Перемешивание реакционной массы осуществляется за счет кипения, которое поддерживается подачей в

рубашки секций пара. Разделение смеси на два слоя — водный и олигомерный — производится в отстойниках непрерывного действия 4, из которого олигомер насосом 5 подается на выпаривание в кожухотрубный теплообменник 6 с двумя последовательно соединенными однотрубными ходами, а водный слой отводится в систему сточных вод. Сушка олигомера проводится при 110—190 °С и остаточном давлении не более 532 ГПа при однократном прохождении его в тонком слое по внутренней поверхности труб. Из выпарного аппарата расплавленный олигомер и пары летучих веществ поступают в один из стандартизаторов 7. Пары летучих веществ, содержащие фенол, формальдегид и воду, конденсируются в холодильнике 8. Образующийся конденсат (около 30% фенола и около 2,5% формальдегида) возвращается в процесс (на поликонденсацию). Расплав олигомера из стандартизатора 7 поступает на вращающийся барабан 9, на поверхности которого он охлаждается в тонком слое. Охлажденный до твердого состояния олигомер срезается в виде тонких пластин неправильной формы. В случае выпуска олигомера в гранулированном виде вместо охлаждающего барабана может быть использован гранулятор.

Свойства новолачных олигомеров и полимеров

Фенолоформальдегидные новолачные олигомеры представляют собой твердые термопластичные продукты от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. Они хорошо растворяются в метиловом, этиловом спиртах, ацетоне, но не растворимы в ароматических углеводородах. Не отверждаются при длительном хранении и при нагревании до 180 °С. Новолачные олигомеры технического назначения должны отвечать следующим требованиям:

Температура каплепадения*, °С	95—105
Вязкость 50%-ного спиртового раствора, Н·с/м ² : : : :	0,07—0,16
Содержание бромирующихся органических продуктов в пересчете на свободный фенол, %, не более	9

* Повышая конечную температуру сушки и соотношение формальдегида и фенола в пределах, допустимых для новолачных полимеров, можно получить новолаки с более высокой температурой каплепадения (до 115 °С).

Новолачные олигомеры, как таковые, находят весьма ограниченное применение в технике, поскольку по теплостойкости, химической стойкости и ряду других свойств они значительно уступают резольным. Поэтому превращение новолаков в резолы имеет большое практическое значение.

Для превращения новолачных олигомеров в резольные используют:

- 1) жидкие новолачные олигомеры (их обрабатывают 30—40%-ным раствором формальдегида и применяют для получения клеев);
- 2) ненаполненные твердые новолачные олигомеры;
- 3) наполненные новолачные олигомеры.

В последних двух случаях в качестве отвердителя используют главным образом гексаметилентетрамин. Термообработку проводят при 160—180 °С. В результате взаимодействия новолачных олигомеров с гексаметилентетрамином образуются неплавкие и нерастворимые продукты (резиты). При этом ско-

рость отверждения тем выше, чем ниже содержание свободного фенола в новولاке и выше содержание незамещенных пара-положений в нем.

Для снижения содержания свободного фенола в олигомере его можно обработать острым паром или прогреть в течение продолжительного времени в реакторе при 180—200 °С. Такая обработка позволяет уменьшить содержание фенола в готовом олигомере до 0,1% и тем самым значительно повысить его тепло- и светостойкость.

Новолачные олигомеры в присутствии гексаметилентетрамина отверждаются гораздо быстрее, чем резольные, что обуславливает высокую производительность труда (главным образом в производстве пресс-порошков общего назначения). Достоинством новولاков является простота технологических процессов их производства. Им отдают предпочтение в тех случаях, когда высокая скорость отверждения не мешает переработке. Однако резольные олигомеры в условиях переработки способны более длительное время находиться в вязкотекучем состоянии по сравнению с новолачными, что обеспечивает формирование толстостенных крупногабаритных изделий и композиций с низкой текучестью. Поэтому ассортимент выпускаемых резолов и их применение значительно шире, чем новولاков.

Производство резольных олигомеров

Резольные олигомеры получают поликонденсацией фенола с избытком формальдегида в присутствии щелочных катализаторов. Мольное соотношение фенол : формальдегид для различных марок резолов колеблется в широких пределах и составляет 1 : 1,1—2,1. В качестве катализаторов применяют гидроксид бария, аммиачную воду и едкий натр в количестве 1,2—2 масс. ч. на 100 масс. ч. фенола.

В зависимости от назначения резольные олигомеры можно получать жидкими и практически безводными или твердыми (так называемые сухие резолы). Преимуществом твердых резолов по сравнению с жидкими являются относительная стабильность их свойств в процессе хранения, меньшее содержание свободного фенола, более высокие диэлектрические показатели и химическая стойкость. От твердых новولاков они отличаются более низкой температурой плавления и относительно высоким содержанием свободного фенола. Твердые резолы содержат обычно 8—12% свободного фенола, жидкие — 20% и выше.

Кроме того, выпускают резолы для лаков, эмульсионные олигомеры и фенолоспирты — водорастворимые начальные продукты конденсации.

Технологический процесс получения резолов периодическим способом аналогичен процессу производства новولاков и состоит из тех же операций, но из-за склонности резолов к переходу в резитолы его проведение сильно осложнено. При синтезе

резолов необходимо строго соблюдать время поликонденсации, которое заранее определяется для каждой марки олигомера. Увеличение продолжительности процесса приводит к повышению вязкости реакционной среды и сокращению времени отверждения. Вследствие низкой текучести такие пластические массы не могут быть использованы для изготовления крупногабаритных изделий и изделий сложной конфигурации.

При взаимодействии фенола с формальдегидом при получении резолов выделяется значительно меньше тепла (335 кДж на 1 кг фенола), чем при получении новолаков, в связи с этим нагревание заканчивают при более высоких температурах (75—80 °С).

В отличие от новолаков начальные продукты конденсации, образующиеся при получении резольных олигомеров, имеют большую растворимость в реакционной смеси и большую гидрофильность. Поэтому расслоение смеси происходит хуже, а иногда водный слой вообще не отделяется.

Сушка резолов является наиболее сложной технологической операцией, поскольку, являясь термореактивными полимерами, резолы при нагревании могут переходить в неплавкое нерастворимое состояние (образовывать трехмерную структуру) прямо в реакторе. Это приводит к необратимым потерям готового продукта и сопровождается длительным простоем реактора, связанным с необходимостью его чистки. Окончание процесса сушки определяется временем, в течение которого 1 г олигомера при 150 °С на полимеризационной плитке переходит в неплавкое и нерастворимое состояние — условная скорость полимеризации (для сухих резолов оно должно составлять не менее 50 с).

Образование из олигомера полимера пространственной структуры сопровождается сильным разогревом массы, что в свою очередь приводит к увеличению скорости формирования сетчатого полимера. Поэтому по достижении необходимой степени поликонденсации олигомер быстро охлаждают. Для этого готовый продукт сливают не на вращающиеся барабаны, как в случае новолаков, а в вагоны-холодильники, обеспечивающие охлаждение олигомеров в тонком слое. Однако в резольных олигомерах даже при комнатных температурах при хранении продолжают процессы поликонденсации, приводящие к увеличению вязкости. Поэтому сухие резолы хранят в определенных условиях (продолжительность и температура).

При получении лаковых олигомеров после завершения сушки олигомер, содержащий 5—17% влаги, растворяют в спирте. Растворение проводят при перемешивании до достижения гомогенного раствора, после чего его охлаждают до 30—40 °С и сливают из реактора.

Для приготовления пенопластов используют жидкие резольные олигомеры, в которых после завершения конденсации щелочь нейтрализуют борной кислотой. По окончании сушки в

такой олигомер вводят пасту, представляющую собой однородную смесь поверхностно-активных веществ (100 масс. ч.) и алюминиевой пудры (30 масс. ч.).

Большое значение в производстве разнообразных композиционных материалов имеют эмульсионные резольные олигомеры, особенность технологии получения которых заключается в том, что после конденсации, проводимой при более низкой температуре (до 85 °С), олигомер либо частично подсушивают, либо оставляют на отстаивание. Содержание влаги в подсушенных олигомерах 14—18%, а в олигомерах после отстоя до 30%. При содержании влаги ниже 18% олигомеры представляют собой прозрачные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях (спиртах, ацетоне). Содержание свободного фенола в них достигает 20%. Особенностью поведения таких олигомеров при нагревании является способность более длительное время сохранять плавкость и растворимость, чем в случае обычных резолов. Это обеспечивает возможность получения более однородных композиций особенно в сочетании с компонентами, в которые затруднена диффузия олигомера.

Фенолоспирты представляют собой смесь гидроксиметильных производных фенола в сочетании с двух- и трехядерными гидроксиметилфенолами. Чем выше содержание последних в фенолоспиртах, тем хуже они растворяются в воде. Фенолоспирты в виде 50%-ных водных растворов используют в производстве теплоизоляционных материалов, армированных минеральной ватой и стеклянным волокном. Их получают непрерывным методом в восьмисекционной колонне, в которой массу перемешивают сжатым воздухом. В первых пяти секциях колонны температура поддерживается на уровне 75—80 °С, в трех последних на уровне 70—75 °С. Подогрев массы осуществляется только в первой секции колонны, а во все остальные секции подается охлаждающая вода для поддержания температуры на заданном уровне. В некоторых случаях для увеличения стабильности фенолоспиртов в процессе хранения после окончания конденсации щелочь нейтрализуют борной кислотой. В готовом продукте, представляющем собой водный раствор гидроксиметилфенолов, содержится 2—3% свободного фенола и 3,5—4,5% несвязанного формальдегида.

Свойства резольных олигомеров и полимеров

Резольные олигомеры представляют собой твердые или жидкие продукты, способные при нагревании или при комнатных температурах особенно в присутствии кислот превращаться в полимеры пространственной структуры. Продолжительность отверждения уменьшается с повышением температуры и в присутствии орто-ориентирующих катализаторов, так как скорость процессов конденсации гидроксиметильных групп по свободным пара-положениям выше, чем по орто-положениям.

Растворимость олигомеров зависит от молекулярной массы: начальные продукты поликонденсации, включая двух- и трех-ядерные соединения, растворяются в воде, более высокомолекулярные продукты (со степенью поликонденсации $P \geq 5$) хорошо растворяются в спиртах и кетонах. Полимеры полностью утрачивают растворимость. Цвет олигомеров и полимеров меняется в зависимости от использованного катализатора: от светло-желтого в случае аммиака и аминов до темно-коричневого при поликонденсации в присутствии щелочи.

В зависимости от способа получения свойства резолов меняются в довольно широких пределах, в то время как свойства новولاков разных марок мало различаются между собой. Резольные полимеры (отвержденные олигомеры — резиты) обладают более высокими диэлектрическими показателями, водостойкостью и химической стойкостью, чем новолачные полимеры после отверждения гексаметилентетраминоом. Резиты в чистом виде используются крайне редко, поскольку высокие внутренние напряжения, возникающие при их отверждении, приводят к растрескиванию изделий в процессе эксплуатации. Кроме того, свойства и их внешний вид (окраска) быстро меняются. Некоторые показатели свойств ненаполненных резитов приведены ниже:

Плотность при 20 °С, кг/м ³	1250—1380
Показатель преломления n_D^{20}	1,60
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	50—100
Ударная вязкость, кДж/м ²	10—20
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,3—2,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	70—110
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,12—0,25
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/град	$1,5 \cdot 10^{-5}$ — $9 \cdot 10^{-5}$
Удельное электрическое сопротивление	
поверхностное, Ом	$1 \cdot 10^{10}$ — $1 \cdot 10^{12}$
объемное, Ом·см	$1 \cdot 10^{11}$ — $1 \cdot 10^{13}$

Отвержденные резолы (резиты) характеризуются высокой термической стойкостью. Изделия из резитов могут эксплуатироваться при температуре ниже 200 °С в течение длительного времени. В интервале температур от 200 до 250 °С продолжительность работы деталей измеряется сутками, от 500 до 1000 °С — минутами, а от 1000 до 1500 °С — секундами. Термообработка резитов при температуре выше 250 °С сопровождается их деструкцией с превращением олигомеров в высокотермостойкий механически прочный углеродистый остаток (кокс).

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ГОМОЛОГОВ ФЕНОЛА

В производстве новолачных и резольных олигомеров широко используют гомологи фенола: крезолы и ксиленолы, — представляющие собой техническую смесь изомеров. Ценность этой

смеси как исходного сырья для получения олигомеров определяется наличием в ней 3,5-ксиленола и *m*-крезола, поскольку только эти изомеры являются трифункциональными. Кроме того, эти изомеры обладают более высокой реакционной способностью по отношению к электрофильным реагентам, чем фенол. Если скорость реакции формальдегида с фенолом принять за единицу, то скорость поликонденсации его гомологов соответственно равна:

3,5-Ксиленол	7,8	2,5-Ксиленол	0,7
<i>m</i> -Крезол	2,9	<i>n</i> -Крезол	0,4
3,4-Ксиленол	0,8	2,6-Ксиленол	0,2
<i>o</i> -Крезол	0,8		

В целом с учетом содержания различных изомеров поликонденсация крезолов и ксиленолов с формальдегидом протекает с меньшей скоростью, чем поликонденсация фенола.

Ксиленолоформальдегидные олигомеры отверждаются медленнее, чем крезолоформальдегидные. Для устранения этого недостатка на практике получают не чистые ксиленолоформальдегидные олигомеры, а продукты совместной поликонденсации фенола и ксиленола (смесь изомеров) с формальдегидом, причем в рецептурах фенолоформальдегидных полимеров обычно до 40% фенола заменяют ксиленолом. Такие смеси используют для получения новолачных олигомеров.

Способность отверждаться крезоло- и фенолоксиленолоформальдегидных олигомеров зависит от содержания в исходном сырье соответственно *m*-крезола и 3,5-ксиленола. Олигомеры, полученные из смеси только двух изомеров — *m*- и *n*-крезолов, по скорости отверждения не уступают фенолоформальдегидным, а *m*-крезолоформальдегидные олигомеры по этому показателю даже превосходят фенолоформальдегидные. Присутствие *o*-крезола в смеси крезолов резко снижает скорость отверждения крезолоформальдегидных олигомеров.

Для получения олигомеров с высокой скоростью отверждения конденсацию крезолола с формальдегидом следует проводить так, чтобы в реакции участвовал только один *m*-крезол, а остальные, не вошедшие в реакцию крезолы, могли быть отогнаны. Однако таким приемом не пользуются вследствие сложности процесса и неизбежности потерь сырья. Кроме того, некоторые свойства резольных крезолоформальдегидных полимеров, в первую очередь механические и электрические, улучшаются, если в полимере остаются менее полярные термопластичные компоненты (на основе *n*-крезола), действующие как пластификаторы при отверждении. Этим объясняется большая эластичность и лучшие диэлектрические свойства пленок крезольных полимеров по сравнению с фенольными.

В промышленности выпускаются крезолоформальдегидные и фенолокрезолоформальдегидные полимеры новолачного и резольного типов. В целом технология получения крезоло-, фено-

локрезоло- и фенолоксиленолоформальдегидных полимеров не отличается от технологии производства фенолоформальдегидных полимеров.

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОВ И ДРУГИХ АЛЬДЕГИДОВ

Производство фенолоформальдегидных олигомеров (вместе с гомологами фенола) составляет более 95% общего объема производства всех фенолоальдегидных олигомеров. При взаимодействии фенола с ацетальдегидом, масляным и бензальдегидом образуются лишь термопластичные низкомолекулярные продукты. Они имеют низкие температуры размягчения и высокую хрупкость, поэтому не нашли практического применения. Ограниченно используются фенолацетальдегидные олигомеры в сочетании с этилцеллюлозой (20%) и канифолью (15%) для приготовления спиртовых лаков. Несколько большее значение имеют фенолофурфурольные олигомеры.

ФЕНОЛОФУРФУРОЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Фурфурол при поликонденсации в кислой среде легко образует неплавкий и нерастворимый продукт. Для регулирования свойств образующегося в ходе поликонденсации фенола с фурфуролом олигомера процесс проводят в щелочной среде, часто комбинируя сильные и слабые основания. Новолачные олигомеры получают при мольном соотношении фенол:фурфурол, равном 1:0,9—0,95. При избытке фурфурола в присутствии щелочного катализатора образуются олигомеры, способные при температурах выше 180 °С переходить в неплавкое нерастворимое состояние.

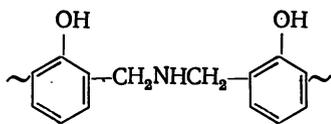
Технологический процесс получения фенолофурфурольных олигомеров новолачного типа состоит в следующем. Смесь фенола, фурфурола и катализатора, например едкого натра и гидроксида бария (соответственно 1,5 и 1 масс. ч. на 100 масс. ч. фенола), загружают в реактор и при перемешивании нагревают в течение 20—40 мин до кипения. При температуре кипения (92—110 °С) смесь выдерживают 5—6 ч при работающем обратном холодильнике. Для удаления воды из сферы реакции и сокращения продолжительности поликонденсации спустя 2 ч после начала кипения холодильник периодически на 10—15 мин включают как прямой. По достижении вязкости реакционной массы, равной 3 кПа·с и выше, начинают сушку олигомера, для чего температуру в аппарате повышают до 125—130 °С, непрерывно удаляя из него летучие продукты. Нагревание прекращают при 130 °С, но за счет тепловой инерции аппарата температура реакционной массы может повыситься до 140 °С. Об окончании сушки судят по температуре каплепадения, которая должна составлять 85—105 °С.

Фенолофурфурольные олигомеры используют только в производстве прессовочных порошков, поэтому перед сливом из аппарата в них вводят смазывающие вещества (кислоты растительного происхождения), перемешивают в течение 5—10 мин и сливают олигомер.

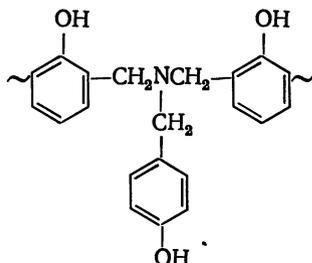
Фенолофурфурольные олигомеры в отличие от фенолоформальдегидных обладают лучшей текучестью, благодаря чему они хорошо пропитывают наполнитель. Изделия из них имеют однородный цвет и более красивый внешний вид. Однако они длительное время сохраняют высокую текучесть в интервале температур 130—150 °С и быстро отверждаются только при температуре 180—200 °С. Например, фенолофурфурольные олигомеры с 10% гексаметилентетрамина отверждаются при 150 °С за 200—400 с, а при 180 °С — за 40—60 с. В промышленности часто применяют смеси фенолофурфурольных и фенолоформальдегидных олигомеров, для того чтобы сочетать их положительные качества.

Интересным в техническом отношении продуктом является олигомер, полученный при поликонденсации фенола с фурфуролом в присутствии кислого катализатора, а затем с формальдегидом в щелочной среде (общее количество альдегидов близко к эквимолярному по отношению к фенолу).

При конденсации с фенолом вместо альдегидов можно использовать гексаметилентетрамин. Поликонденсацию проводят при большом мольном избытке фенола (3—6:1) в водном или спиртовом растворе при температуре кипения массы или в расплаве при 115 °С. Получаемые фенологексаметилентетраминные олигомеры содержат до 8% связанного азота в виде дигидроксибензиламинов (I) или тригидрокси трибензиламинов (II):



I



II

Отверждение олигомеров сопровождается выделением аммиака и превращением лабильных аминометиленовых групп в термически более стойкие метиленовые. Фенологексаметилентетраминные олигомеры применяют в качестве связующих в производстве прессовочных порошков, слоистых пластиков, а также лакокрасочных материалов.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К полимерным материалам предъявляются самые разнообразные требования. Зачастую полимерные материалы должны обладать целым комплексом таких свойств, как теплостойкость, механическая прочность, высокие диэлектрические показатели, водостойкость и химическая стойкость, сочетать морозостойкость с масло- и бензостойкостью и т. д. Ни один из существующих полимерных материалов не обладает всеми этими свойствами. Поэтому для получения материалов с определенным комплексом требуемых свойств применяют модификацию. Для модификации фенолоформальдегидных олигомеров в промышленности применяются различные методы:

- 1) совместная поликонденсация трех или более исходных мономеров (например, фенола и анилина с формальдегидом, фенола и карбамида с формальдегидом, фенола с фурфуролом и формальдегидом и т. п.);
- 2) полимераналогичные превращения;
- 3) совмещение фенолоформальдегидных олигомеров с другими олигомерами и полимерами, в том числе и с природными.

Первый метод применяется в основном для получения фенолоаминоальдегидных полимеров (см. гл. XIII), второй — для получения маслорастворимых олигомеров, третий — для получения полимеров со специальными свойствами.

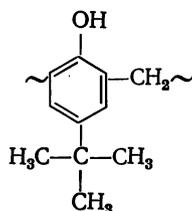
Как правило, совмещенные полимеры сочетают в той или иной степени свойства полимеров, входящих в их состав. По своему механизму синтез совмещенных полимеров аналогичен получению блок- и привитых сополимеров при сополимеризации двух или более ненасыщенных мономеров или сополимеризации готового полимера с мономером. На практике термореактивные фенолоформальдегидные олигомеры часто совмещают с термопластами. Естественно, что в этом случае получаемый новый полимер при прочих равных условиях обладает тем меньшей способностью перехода в неплавкое нерастворимое состояние (отверждение), чем больше в его составе содержится термопластичного полимера. Вместе с тем чем выше в совмещенном продукте содержание того или иного полимера, тем сильнее проявляются присущие данному полимеру свойства.

Маслорастворимые фенолоформальдегидные полимеры

Олигомеры, получаемые поликонденсацией фенола с формальдегидом, имеют полярный характер и поэтому не растворяются в маслах и алифатических углеводородах. Для получения маслорастворимых олигомеров (для нужд лакокрасочной промышленности) в качестве исходных мономеров используют бифунк-

циональные пара-замещенные алкил- или арилфенолы, однако последние хуже совмещаются с маслами.

В промышленности наибольшее распространение находят олигомеры на основе *n*-трет-бутилфенола. Наличие объемистого неполярного заместителя в макромолекуле уменьшает относительную долю полярных ОН-групп, что обеспечивает их хорошую маслорастворимость. Поскольку *n*-трет-бутилфенол — бифункциональный мономер, его взаимодействие с формальдегидом сопровождается образованием олигомеров линейного строения



с молекулярной массой 800—1000. Для придания этим олигомерам способности отверждаться их совмещают с маслами или алкидными олигомерами, модифицированными маслами. Лакокрасочные покрытия на основе алкилфенольных олигомеров имеют светлый тон, хорошую светостойкость, твердость, водостойкость.

Другим способом улучшения растворимости фенолоформальдегидных олигомеров в маслах является блокирование фенольного гидроксила, которое на практике проводится сплавлением фенолоформальдегидных или крезолоформальдегидных резолов с канифолью при 180 °С. Для снижения кислотного числа продуктов, полученных после сплавления, их этерифицируют многоатомными спиртами (глицерин или пентаэритрит). Такие полимеры называются *искусственными копалами*. Они хорошо растворяются в льняном, тунговом и других маслах, обладают повышенной водо-, щелоче- и светостойкостью. Фенольные копалы применяют в производстве нитроэмалей, крезольные — для лакирования изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Совмещенные полимеры

Полимеры, совмещенные с полиамидами. Для получения полимеров с высокими теплостойкостью, водостойкостью, эластичностью фенолоформальдегидные олигомеры совмещают с полиамидами. В промышленности такие совмещенные полимеры получают сплавлением полиамидов с новолачными фенолоформальдегидными олигомерами. Их используют, в частности, в качестве связующих в производстве прессовочных порошков.

Полимеры, совмещенные с поливинилхлоридом. Продукты совмещения новолачных фенолоформальдегидных олигомеров с

поливинилхлоридом отличаются повышенной водо- и химстойкостью, особенно к кислотам, а в сочетании с наполнителем — виброизмельченным коксом — высокой стойкостью к действию оснований (растворы щелочных мыл, разбавленные содовые растворы и т. д.). Совмещенные полимеры этого типа используют главным образом в качестве связующих в производстве прессовочных порошков (фенолит, декорозит и др.).

Совмещение новолачных фенолоформальдегидных олигомеров с поливинилхлоридом проводят на вальцах при температуре холостого валка 55—85 и рабочего 100—130 °С. При этом олигомер химически взаимодействует с поливинилхлоридом. В совмещенном полимере остается некоторое количество свободного поливинилхлорида.

Полимеры, совмещенные с каучуками. Для получения прессовочных порошков с высокой ударной вязкостью фенолоформальдегидные олигомеры совмещают с каучуками. Тщательно измельченные новолачные олигомеры сплавляют в смесителях с 15—25% бутадиен-нитрильного каучука при 60—80 °С. Сплав смешивают с гексаметилентетраминном и другими добавками и подвергают дополнительной термообработке на вальцах.

Полимеры, совмещенные с поливинилбутиралем. Фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа совмещают с поливинилбутиралем для получения полимеров с высокой адгезией к коже, хлопчатобумажным и стеклянным тканям, древесине и т. д. Такие полимеры используют в качестве клеев в промышленности и быту. Они выпускаются под разными марками (БФ-1, БФ-2, БФ-3 и т. д.), различающимися соотношением фенолоформальдегидного олигомера и поливинилбутирала.

Технологический процесс получения клея БФ-3, используемого в производстве стеклотекстолитов, состоит из двух основных стадий: приготовления спиртового раствора поливинилбутирала и смешения спиртового раствора поливинилбутирала со спиртовым раствором фенолоформальдегидного олигомера.

В вакуум-варочный аппарат загружают спирт, а затем порциями во избежание комкования вводят поливинилбутираль. По окончании загрузки содержимое аппарата нагревают до 50—60 °С и поддерживают температуру на этом уровне до окончания растворения поливинилбутирала (7—8 ч). Затем загружают дополнительное количество поливинилбутирала или спирта и доводят вязкость раствора до нормы. После этого при энергичном перемешивании к раствору добавляют спиртовой раствор фенолоформальдегидного олигомера. Перемешивание продолжают в течение 40—60 мин при температуре не выше 65 °С, клей охлаждают и сливают из аппарата через сетчатый фильтр.

При покрытии серебряной амальгамы зеркал применяют зеркальную эмаль, представляющую собой фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа с добавками небольшого количества поливинилбутирала (1 масс. ч. на 5 масс. ч. олигомера).

Технология производства зеркальной эмали не отличается от технологии изготовления клеев.

Кроме поливинилбутираля в производстве клеев находит применение поливинилформальдегид. Поливинилформальдегид растворяют при 45—55 °С в смеси спирта с ацетоном. К полученному раствору добавляют стабилизатор — этиловый эфир ортокремневой кислоты, после чего вводят водноспиртовой раствор резольного фенолоформальдегидного олигомера. Клей используют в качестве связующего в производстве стеклопластиков.

Полимеры, совмещенные с эпоксидными олигомерами. Для получения лаковых покрытий с высокой кислото- и щелочестойкостью, а также слоистых пластиков с повышенной термостойкостью (по сравнению с пластиками только на эпоксидном связующем) используют эпоксидные олигомеры, совмещенные с фенолоформальдегидными. При этом фенолоформальдегидные олигомеры как новолачного, так и резольного типа играют роль отвердителей для эпоксидных олигомеров. Отверждение происходит при 175—200 °С в течение 20—30 мин за счет взаимодействия между гидроксильными и эпоксидными группами олигомеров. Температуру отверждения можно понизить до 150 °С при использовании в качестве катализаторов третичных аминов, например 0,5% α -метилбензилдиметиламина или 1—2% фосфорной кислоты. В качестве добавок к эпоксидным олигомерам чаще всего применяют резольные феноло- или крезолоформальдегидные олигомеры (25—40%).

Полимеры, совмещенные с карбаминоформальдегидными и другими олигомерами. В промышленности широко используют продукты совмещения фенолоформальдегидных олигомеров с карбамино- и меламиноформальдегидными олигомерами, получаемые совмещением соответствующих готовых олигомеров и совместной поликонденсацией фенола, карбамида меламина или анилина с формальдегидом. Процессы получения таких олигомеров более подробно рассмотрены в соответствующих разделах книги.

РЕЗОРЦИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Из трех изомерных одноядерных двухатомных фенолов (*o*-, *m*-, и *p*-дигидроксибензолов) только *m*-дигидроксибензол — резорцин — способен образовывать пространственные полимеры при поликонденсации с формальдегидом. *o*-Дигидроксибензол (пирокатехин) и *p*-дигидроксибензол (гидрохинон) образуют олигомеры, которые медленно переходят в неплавкое, нерастворимое состояние только при высоких температурах. Это объясняется тем, что второй фенольный гидроксил активирует водород в мета-положениях *o*- и *p*-дигидроксибензолов и делает

возможным присоединение формальдегида в жестких условиях. В молекуле резорцина вторая гидроксильная группа в значительной степени активирована водородом в орто- и пара-положениях. Кроме того, вследствие наличия второго гидроксила возможно образование кислородных эфирных мостиков между бензольными ядрами. Поэтому резорцин гораздо более энергично, чем фенол, взаимодействует с формальдегидом, и реакция поликонденсации может протекать без катализатора даже при комнатной температуре.

В промышленном производстве фенолоформальдегидных олигомеров из двухатомных фенолов используют только резорцин.

Присутствие двух фенольных гидроксильных групп в одной молекуле придает резорцину весьма высокую реакционную способность по отношению к электрофильным агентам. Кроме того, наряду с водородом в орто- и пара-положениях, некоторую реакционную способность приобретает и водород в мета-положении. Поэтому взаимодействие резорцина с формальдегидом протекает не только с высокой скоростью, но и сопровождается образованием сильно разветвленных олигомеров. Это диктует необходимость проведения поликонденсации при большом избытке резорцина (1 моль резорцина на 0,5—0,6 моль формальдегида). Реакцию проводят в водной среде с добавлением до 20% (от массы резорцина) спирта, который вводят для уменьшения скорости реакции. Такие водно-эмульсионные олигомеры используют для изготовления клеев холодного отверждения, герметиков и пропиточных составов для шинного корда. Высушенные под вакуумом олигомеры, представляющие собой твердые хрупкие продукты, смешивают с гексаметилентетрамином (10—15% от массы резорцина) и растворяют в ацетоне или спирте (этиловом или бутиловом). Полученный раствор используют для склеивания фанеры и в качестве связующего в производстве слоистых пластинок. В сухом олигомере содержится 27—28% резорцина. Температура каплепадения по Уббеллоде 85—90 °С.

Реакция резорцина с формальдегидом и гексаметилентетрамином протекает настолько энергично, что полимеры можно получать непосредственно на стадии изготовления изделий. Для этого резорцин и параформ смешивают на вальцах с наполнителем и при 70—75 °С проводят вальцевание массы, после чего ее размалывают и прессуют. Слоистые пластики можно получать и без применения формальдегида, пропитывая бумагу или ткань раствором резорцина, а затем раствором гексаметилентетрамина с последующим горячим прессованием пропитанных листов.

Резорциноформальдегидные полимеры обладают более высокими теплостойкостью и твердостью, чем фенолоформальдегидные. Они имеют хорошую адгезию ко многим материалам. Из резорциновых поликонденсатов готовят клеи, водные дисперсии и замазки. Клеи отверждаются без нагревания и ката-

лизаторов, что позволяет использовать их при изготовлении крупногабаритных изделий. В отличие от фенольных резорциновые полимеры нетоксичны, вследствие чего они находят применение в такой специфической области, как зубоорачебная техника (изготовление пломб).

Для снижения стоимости олигомеров часть резорцина в рецептуре заменяют фенолом. Такие резорцинофенолоформальдегидные олигомеры превосходят фенолоформальдегидные по твердости и теплостойкости. Их используют для изготовления деталей нагревательных приборов.

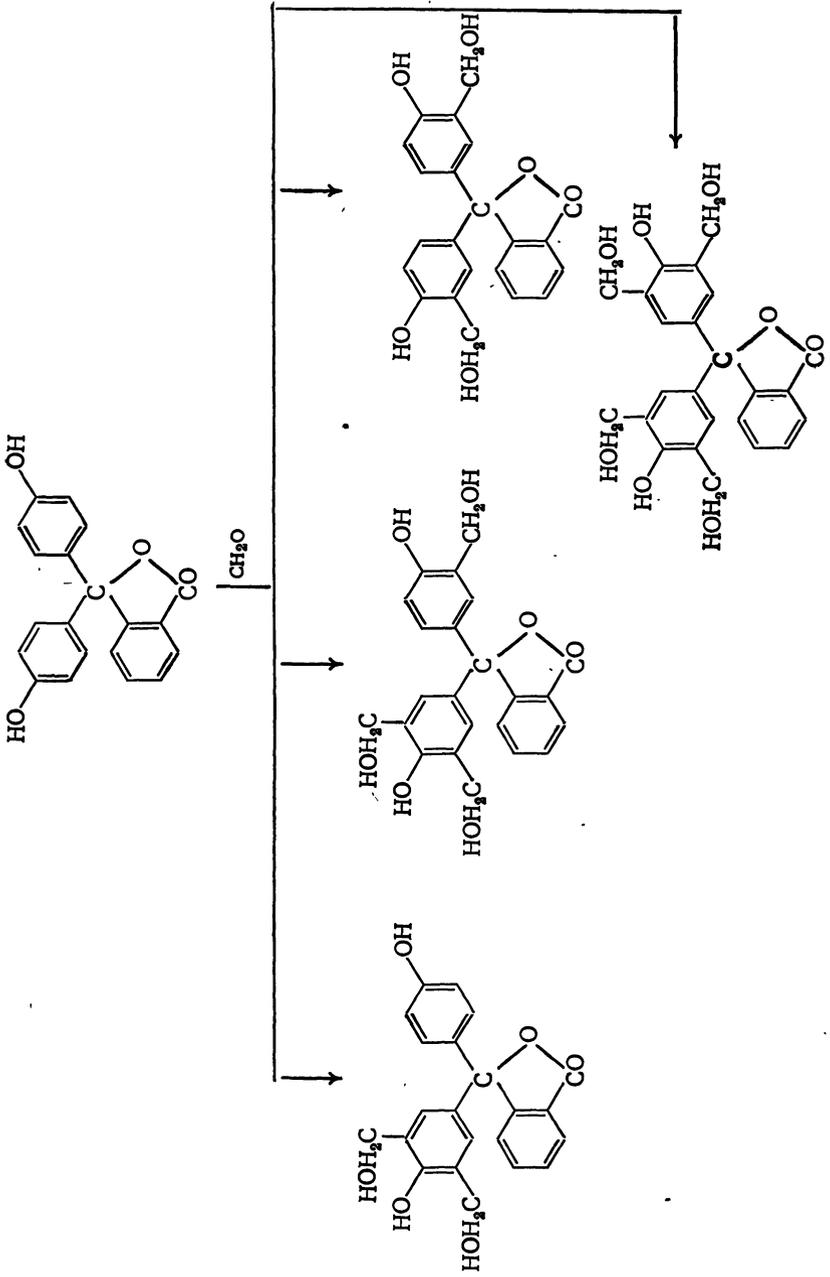
Особое место занимают продукты конденсации бисфенолов. Продукты конденсации бисфенолов с формальдегидом, например 4,4'-дигидроксидифенилметана или фенолфталеина, образуют разветвленные олигомеры, дающие после отверждения полимеры, отличающиеся повышенной тепло- и термостойкостью, высокими значениями коксового остатка. Конденсация при избытке формальдегида приводит к образованию ди-, три- и тетрагидроксиметильных производных (см. с. 264). Часто для улучшения тепло- и термостойкости проводят совместную конденсацию фенола и бисфенолов с формальдегидом.

Обесфеноливание водной фазы. В процессе производства фенолоальдегидных олигомеров на стадии сушки удаляется большое количество воды и летучих продуктов. В среднем на 1 т готового новолачного олигомера приходится 600 кг, а на 1 т резольного олигомера — 900 кг водной фазы, в состав которой входят 2,5—4% фенола, 1,5—2,5% формальдегида, до 8% метанола и некоторое количество низкомолекулярных олигомеров. Из-за высокого содержания фенола, формальдегида и метанола в конденсате сброс его в систему сточных вод недопустим. Обесфеноливание водной фазы проводят различными методами, например очисткой с помощью ионитов или поликонденсацией фенола и формальдегида в щелочной либо кислой среде.

Практический интерес может также представлять биологическая очистка сточных вод, при которой предусматривается использование биологических культур, активно пожирающих вредные примеси, содержащиеся в сточных водах. Кроме того, в промышленной практике пользуются методом «сжигания» сточных вод (термическая обработка в открытом пламени при 800—1000 °С).

ФЕНОПЛАСТЫ

Фенопластами называют разнообразные пластические массы, получаемые на основе фенолоальдегидных олигомеров. Наибольшее практическое значение имеют прессовочные материалы на основе фенолоформальдегидных олигомеров. В зависимости от применяемого наполнителя и степени его измельчения все пресс-материалы можно разделить на три типа: с порошко-



образным наполнителем (пресс-порошки), волокнистым наполнителем (волокнути, фаолиты, асбомассы и др.) и листовым наполнителем (слоистые пластики).

Пресс-материалы с порошкообразным наполнителем (пресс-порошки)

Пресс-порошки применяются для изготовления различных бытовых и технических изделий. В зависимости от назначения изделий к ним предъявляются разные требования. Технология изготовления пресс-порошков различных марок во многом сходна, хотя и имеются существенные различия.

Компоненты пресс-порошков

Пресс-порошки представляют собой композиции, в состав которых входят олигомер, наполнитель, отвердитель и ускоритель отверждения олигомера, смазывающее вещество, краситель и различные специальные добавки.

Связующие. Олигомер является связующим в пресс-материале, обеспечивающим пропитку и соединение остальных компонентов в однородную массу при определенных давлении и температуре. За счет отвержденного олигомера достигается монолитность и сохранение заданной формы готового изделия. Свойства олигомеров определяют основные свойства пресс-материалов. В производстве пресс-порошков используют как новолачные, так и резольные олигомеры, в соответствии с чем порошки называют новолачными или резольными.

Наполнители. Наполнители влияют прежде всего на механическую прочность, водостойкость, теплостойкость, диэлектрические свойства и химическую стойкость пресс-порошков. В производстве пресс-порошков используют как минеральные, так и органические наполнители. Из органических наполнителей наиболее важное значение имеет древесная мука — тонко измельченная древесина хвойных и лиственных пород (обеспечивает получение пресс-масс с улучшенными диэлектрическими свойствами), и ограниченно используют лигнин. Минеральные наполнители — каолин, литопон, слюда, кварцевая мука, плавиковый шпат и другие применяются реже. Изделия, наполненные минеральными наполнителями, имеют относительно невысокие физико-механические показатели, но превосходят пресс-порошки с органическими наполнителями по водостойкости и теплостойкости. Кроме того, при применении порошков с минеральным наполнителем допустимы более высокие температуры переработки, тогда как древесная мука при температуре выше 200 °С разлагается, что резко ухудшает качество материала. Поэтому в промышленности часто сочетают наполнители обоих типов, с тем чтобы получить материалы с нужным комплексом

свойств. Некоторые наполнители придают порошкам специфические свойства. Например, слюда применяется в пресс-материалах, используемых для изготовления дугостойких изделий и деталей высокочастотной изоляции, плавиковый шпат увеличивает дугостойкость изделий, а асбест — теплостойкость, графит придает изделиям полупроводниковые свойства.

Механизм взаимодействия наполнителя с полимером достаточно сложен. Предполагают, что в случае минерального наполнителя происходит лишь обволакивание его частиц полимером, а при использовании органических наполнителей — химическое взаимодействие полимера с наполнителем, например с целлюлозой и липнином, входящими в состав древесной муки.

Отвердители и ускорители отверждения. В качестве отвердителя в производстве новолачных пресс-порошков применяют гексаметиленetetрамин (уротропин). Иногда его добавляют в небольших количествах и для ускорения отверждения резольных олигомеров. Наряду с отвердителями в состав композиций часто вводят ускорители отверждения: оксиды кальция или магния. Применение оксидов металлов позволяет улучшить некоторые свойства пресс-порошков например теплостойкость.

Смазывающие вещества улучшают таблетруемость пресс-порошков, предотвращают прилипание изделий к форме в процессе переработки и облегчают извлечение их из формы после прессования. Кроме того, смазывающие вещества, по-видимому, уменьшают трение между частицами пресс-материала, вследствие чего повышаются пластичность и текучесть материала в процессе прессования. В качестве смазывающих веществ в производстве пресс-порошков используют кислоты растительного происхождения — олеиновую и стеариновую и их соли, например стеарат кальция, цинка.

Красители и пигменты. Для изготовления окрашенных пресс-изделий применяют органические и минеральные красители и пигменты, обладающие высокими термостойкостью и светопрочностью. Их вводят либо непосредственно в связующее, либо при смешении компонентов. Обычно большинство технических изделий из фенопластов окрашено в черный цвет. Для их окраски применяют органический краситель — спирторастворимый нигрозин.

Окраска пресс-изделий в процессе эксплуатации изменяется. Это в основном обусловливается взаимодействием красителя с фенолом, формальдегидом и катализатором, частично остающимся в свободном состоянии в полимере. Процесс протекает под действием солнечного света, тепла, влаги и т. д., причем скорость изменения окраски различными красителями неодинакова.

Рецептуры пресс-порошков. Новолачные и резольные пресс-порошки перерабатывают в изделия главным образом прессованием, а в последнее время и литьем под давлением. Типичная рецептура новолачного пресс-порошка, используемого для

переработки методом прессования, приведена ниже (в масс. ч.):

Связующее	42,8	Нигрозин спиртораствори-	
Древесная мука	43,2	мый	1,5
Уротропин	6,5	Оксид кальция или магния	0,9
Каолин, мумия или умбра	4,4	Стеарин или стеарат каль-	
		ция	0,7

Для переработки методом литья под давлением используют пресс-порошок следующей рецептуры (в масс. ч.):

Связующее	50,3	Мумия	4,4
Древесная мука	29,0	Оксид кальция	2,2
Уротропин	7,5	Стеарин	1,7
Каолин	5,0		

Повышенное содержание связующего в рецептуре обеспечивает большую подвижность массы. Кроме того, для увеличения текучести композиции в процессе вальцевания в нее вводят фурфурол (3 масс. ч. на 100 масс. ч.).

Рецептуры резольных пресс-порошков изменяются в широких пределах в зависимости от назначения материала. Так, содержание связующего колеблется в пределах 35—50%, а оксидов кальция или магния — 0,7—2,5%. В резольные порошки на основе крезолоформальдегидных олигомеров или смеси резольных и новолачных олигомеров вводят уротропин.

Способы изготовления пресс-порошков

Для получения пресс-порошков на основе твердых фенолоформальдегидных олигомеров применяют вальцовый или экструзионный способ (сухие способы), а на основе жидких эмульсий и растворов олигомеров — эмульсионный или лаковый способ (мокрые способы).

В промышленности наибольшее распространение получил вальцовый способ, однако весьма перспективным является и экструзионный метод.

Вальцовый способ. Производство новолачных и некоторых быстро вальцующихся резольных пресс-порошков осуществляют по непрерывному способу (рис. XII.3). В случае экструзионного способа в качестве основного агрегата вместо вальцов применяют экструдер. Технологический процесс производства вальцовым или экструзионным способом включает стадии подготовки сырья, смешения компонентов, пластикация массы, размола и стандартизации материала. Пластикацию проводят на вальцах или в экструдере.

На этой стадии наряду с гомогенизацией смеси происходит дальнейшая поликонденсация олигомеров с частичным переходом их в стадию резитола. Температурный режим процесса выбирается таким образом, чтобы олигомеры могли расплавиться и хорошо пропитать наполнитель и другие компоненты смеси (около 130 °С в конце пластикация массы). Продолжительность

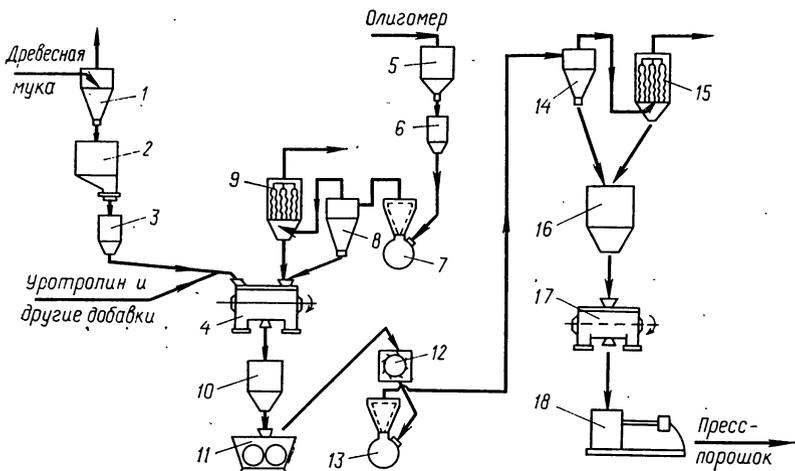


Рис. XII.3. Схема производства пресс-порошков непрерывным способом:

1 — циклон; 2 — бункер древесной муки; 3, 6, 10, 16 — бункера-дозаторы; 4 — барабанный смеситель (лопастной); 5 — бункер олигомера; 7 — молотковая дробилка с воздушной сепарацией (мельница тонкого помола); 8, 14 — циклоны; 9, 15 — рукавные фильтры; 11 — вальцы; 12 — зубчатая дробилка; 13 — молотковая дробилка; 17 — барабанный смеситель (стандартизатор); 18 — автомат для расфасовки готового продукта.

пластикации резольных порошков в среднем в 2—3 раза выше, чем новолачных, что объясняется более высокой скоростью их перехода под действием уротропина в стадию резитола.

Некоторые марки новолачных и резольных порошков, требующие длительного вальцевания, готовят периодическим вальцовым способом. Этот способ включает те же стадии, что и непрерывный. Отличие состоит в том, что композиция на вальцы подается вручную. Кроме того, продолжительность вальцевания, которая контролируется по текучести и внешнему виду изделий, отпрессованных из провальцованной массы, может изменяться в широких пределах. Периодическим вальцеванием готовят порошки на основе терморезактивных крезолоформальдегидных олигомеров, совмещенных с термопластичными полимерами, особенно с поливинилхлоридом, или при использовании плохо пропитывающихся наполнителей (сланца, асбест, виброизмельченный кокс и др.).

Экструзионный способ. Этот способ в отличие от вальцового обеспечивает более высокое качество получаемых пресс-материалов за счет однородности порошка и хорошей пропитки наполнителей. Хорошая герметизация оборудования обеспечивает и лучшие санитарно-гигиенические условия труда. Достоинство этого способа заключается также в возможности легкого перехода с производства пресс-материала одной марки на другую. Поэтому экструзионный метод изготовления пресс-порошков является более перспективным, чем вальцовый.

Эмульсионный способ основан на пропитке наполнителя водоэмульсионными олигомерами. Существенным недостатком этого способа является применение нестандартных по вязкости олигомеров, содержащих значительное количество свободного фенола и низкомолекулярных соединений. Способ малопроизводителен, его трудно оформить в виде непрерывного процесса, поэтому практически он утратил свое значение.

Лаковый способ заключается в пропитке наполнителя и других компонентов в смесителе растворами новолачных или резольных олигомеров в спирте или его смесях с другими растворителями. Пропитанную массу высушивают в вакууме при 60—75 °С. Вследствие больших расходов растворителя, относительно низкого качества пропитки и неравномерности сушки получаемого материала этот способ в настоящее время находит лишь ограниченное применение.

Свойства изделий из новолачных и резольных пресс-порошков

Новолачные и резольные пресс-порошки должны обладать определенными технологическими свойствами, обеспечивающими возможность переработки их в изделия. К числу наиболее важных технологических свойств пресс-порошков относятся удельный объем, таблетуемость, текучесть, скорость отверждения и усадка.

На стадии подготовки пресс-порошка к переработке важными показателями являются удельный объем и таблетуемость. Удельный объем большинства новолачных и резольных пресс-порошков находится в пределах 2200—2800 м³/кг, а для композиций с минеральным наполнителем — в пределах 1100—1350 м³/кг. Более высокий удельный объем имеют пресс-порошки, приготовленные эмульсионным и лаковым способами, более низкий — пресс-порошки, полученные вальцовым и экструзионным способами. Таблетуемость обуславливает возможность высокопроизводительной переработки пресс-порошка в изделия. Способность пресс-порошка образовывать таблетку (брикетироваться) определяют путем холодного прессования на таблеточных машинах.

Текучесть определяет способность пресс-порошка заполнять полость формы при прессовании или литье. Текучесть измеряют в специальной пресс-форме Рашига в стандартных условиях. В зависимости от типа связующего и назначения пресс-материала текучесть пресс-порошков изменяется в широких пределах — от 35 до 200 мм. Пресс-порошки с текучестью менее 35 мм не способны равномерно заполнять пресс-форму в процессе прессования изделий. Однако с увеличением текучести увеличиваются потери на стадии прессования (материал «вытекает» из формы, образуя толстый заусенец) и уменьшается скорость отверждения. Высокотекучие пресс-порошки используют для из-

готовления изделий сложного профиля, низкотекучие — для изделий небольших размеров и простой конфигурации.

Скорость отверждения является важнейшим показателем технологических свойств пресс-порошка, определяющим производительность оборудования на стадии переработки. Для фенолоальдегидных связующих скорость отверждения изменяется в широких пределах, значительно увеличиваясь при использовании продуктов совмещения фенолоформальдегидных олигомеров с термопластами.

Усадка характеризует изменение размеров образцов в процессе переработки и эксплуатации изделий. Для фенолоальдегидных пресс-порошков она составляет 0,4—1%.

Физико-механические показатели изделий из новолачных пресс-порошков с различными наполнителями приведены ниже:

	Древесная мука с добавкой каолина	Асбест с добавкой древесной муки	Древесная мука с добавкой асбеста	Слюда и асбест
Плотность, кг/м ³ , не более	1400	1750	1400	1850
Разрушающее напряжение, МПа, не менее				
при сжатии	160	160	160	100
при статическом изгибе	60	45	60	50
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	5,0	3,0	5,0	3,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	125	145	135	140
Удельное электрическое сопротивление, не менее				
поверхностное, Ом	1·10 ¹²	1·10 ¹¹	1·10 ¹²	1·10 ¹¹
объемное, Ом·м	1·10 ¹⁴	1·10 ¹²	1·10 ¹⁴	2,5·10 ¹³ 3,0·10 ¹³
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,1—0,7	0,3	0,1—0,7	0,2—0,25
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	6—9	50—80	6—9	22,5—23,0
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	11	—	11	11
Водопоглощение за 24 ч, г, не более	0,06	0,02	0,06	0,01
Маслостойкость, %, не более	0,03	—	0,03	0,007
Бензостойкость, %, не более	0,05	—	0,05	0,01

Из этих данных видно, что изделия из пресс-порошков с древесной мукой в качестве наполнителя имеют более высокие механические показатели, но уступают по теплостойкости материалам с асбестом.

Пресс-порошки, в которых связующим служат крезольные, ксиленольные олигомеры или олигомеры, полученные поликонденсацией смеси фенола и его гомологов с формальдегидом, не отличаются по физико-механическим показателям от пресс-порошков на основе чисто фенолоформальдегидных олигомеров, но уступают им по скорости отверждения.

Физико-механические и электрические показатели изделий из резольных пресс-порошков с различными наполнителями приведены ниже:

	Слюда и плавиковый шпат*	Древесная мука*	Древесная мука**
Плотность, кг/м ³ , не более	1950	1400	1400
Разрушающее напряжение, МПа, не менее			
при сжатии	110	150	150
при статическом изгибе	55	60	55
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	3,5	4,5	4,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	150	120	120
Удельное электрическое сопротивление, не менее			
поверхностное, Ом	1·10 ¹⁴	5·10 ¹³	5·10 ¹³
объемное, Ом·м	1·10 ¹⁶	5·10 ¹⁴	5·10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц, не более	0,01	0,08	0,08
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	15	13	13
Водопоглощение за 24 ч, г, не более	0,01	0,055	0,055
Маслостойкость за 24 ч, %, не более	0,15	0,03	0,03
Бензостойкость за 24 ч, %, не более	0,03	0,05	0,05

* Фенолоанилиноформальдегидный олигомер.
** Крезолоформальдегидный олигомер.

Резольные порошки превосходят новолачные по электрическим показателям. Введение минеральных наполнителей (плавиковый шпат, слюда) увеличивает теплостойкость.

Как уже отмечалось, в производстве пресс-порошков широко применяют совмещенные полимеры. Физико-механические показатели изделий из пресс-порошков, в которых в качестве связующего используются новолачные фенолоформальдегидные олигомеры, совмещенные с другими полимерами, приведены ниже:

	Полиамиды*	Бутадиен- нитрильный каучук**	Поливинил- хлорид***
Плотность, кг/м ³ , не более	1900	1600	1600
Разрушающее напряжение, МПа, не менее			
при сжатии	180—200	120—150	150—170
при статическом изгибе	85	45	55
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	5,0	7,0	4,4
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	120	140	125
Удельное электрическое сопротивление, не менее			
поверхностное, Ом	1·10 ¹⁴	1·10 ¹³	1·10 ¹³
объемное, Ом·м	1·10 ¹⁶	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,03	0,05—0,07	0,026—0,041
Диэлектрическая проницаемость	6—8	6—7,5	4,9—6,9

Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	16	13	13—17
Водопоглощение за 24 ч, г, не более	—	0,06	0,02
Маслостойкость за 24 ч, %	0,012	0,012	0,02
Бензостойкость за 24 ч, %	0,015	0,05	0,03

* Наполнитель — кварцевая мука.

** Минеральный наполнитель.

*** Наполнитель — древесная мука, пропитанная фенолоспиртами.

Наиболее высокую механическую прочность имеют изделия из пресс-порошков на основе новолачных олигомеров, совмещенных с полиамидами. Изделия, получаемые из пресс-порошков на основе продуктов совмещения новолаков с бутадиеннитрильным каучуком, характеризуются высокой стойкостью к действию ударных нагрузок. Изделия из пресс-порошков на основе продуктов совмещения с поливинилхлоридом отличаются стойкостью к агрессивным средам.

Особо следует отметить пресс-порошок, получаемый на основе фенолоформальдегидного олигомера и графитированных продуктов — антегмит. От неметаллических материалов антегмит отличает высокая тепло- и электропроводность, а от металлических — высокая стойкость к действию различных агрессивных сред.

Пресс-порошки с высокими диэлектрическими показателями получают на основе фенолоформальдегидных новолаков, отвержденных оксазолидинами. Изделия из таких пресс-порошков характеризуются стабильностью диэлектрических свойств в условиях повышенной влажности и повышенных температур. По скорости отверждения они почти не уступают фенолоформальдегидным олигомерам, наиболее быстро отверждающимся уротропином.

Применение пресс-порошков

Пресс-порошки используют для изготовления изделий методом горячего прямого или литьевого прессования при 160—200 °С и давлении 20—120 МПа. Для получения профильных изделий (труб, стержней, уголков и т. п.) пресс-порошки перерабатывают методом профильного прессования. Некоторые пресс-порошки перерабатывают литьем под давлением на машинах специальной конструкции.

В зависимости от назначения различают следующие основные группы пресс-порошков.

Пресс-порошки общетехнического назначения — новолачные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и древесной муки. Применяются для изготовления ненагруженных

армированных и неармированных деталей технического назначения и изделий широкого потребления (штепсели, розетки, вилки, патроны, корпуса проигрывателей, рукоятки и т. д.). Электрические свойства изделий из пресс-порошков этой группы ухудшаются при работе во влажной атмосфере.

Жаростойкие пресс-порошки — новолачные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и минеральных наполнителей (слюда, асбест). Предназначены для изготовления радиодеталей и электроустановочных изделий, работающих в условиях высоких температур.

Электроизоляционные пресс-порошки — резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и древесной муки. Предназначены для изготовления армированных и неармированных деталей электротехнического назначения и деталей автотракторного электрооборудования, эксплуатация которых допустима в среде бензина и масла.

Высококачественные пресс-порошки — резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и минеральных наполнителей (слюда, кварцевая мука, плавиковый шпат). Предназначены для изготовления ненагруженных и слабоармированных деталей радиотехнического назначения, работающих на воздухе в условиях повышенной влажности. Изделия могут эксплуатироваться в условиях тропиков. К той же группе материалов относятся пресс-порошки на основе фенолоальдегидных новолаков, отвержденных оксазолидинами или совмещенных с полиамидами.

Безаммиачные пресс-порошки* — резольные пресс-порошки на основе фенолоанилиноформальдегидных олигомеров и древесной муки. Предназначены для изготовления деталей слаботочной и радиотехнической аппаратуры, соприкасающихся или находящихся рядом с поверхностью серебряных контактов.

Влагохимстойкие пресс-порошки — пресс-порошки на основе новолаков, совмещенных с поливинилхлоридом, и минеральных или органических наполнителей (каолин, кокс, графит, древесная мука). Предназначены для изготовления водо- и кислотостойких изделий, например крышек и пробок аккумуляторных баков, деталей стиральных машин, радиотехнических деталей, антифрикционных изделий.

Ударопрочные пресс-порошки — пресс-порошки на основе новолаков, совмещенных с каучуком с наполнителем — древесной мукой. Применяются для изготовления деталей общетехнического назначения, армированных деталей сложной конфигурации.

Антегмит. Предназначен для изготовления антифрикционных самосмазывающихся изделий. Для повышения химической стойкости и теплостойкости изделия подвергаются термической об-

* Безаммиачными называют пресс-порошки, не содержащие уротропина, при разложении которого выделяется аммиак.

работке, в результате которой несколько снижается механическая прочность. Используется также для получения футеровочной плитки.

Пресс-материалы с волокнистым наполнителем

В ряде областей пресс-порошки не могут применяться из-за недостаточно высоких прочностных показателей. Поэтому возникла необходимость в пресс-материалах с другим типом наполнителей, в частности с волокнистым. Выбор волокнистого наполнителя определяется заданными физико-механическими и электрическими свойствами изделий. Наибольшее значение из волокнистых наполнителей имеют хлопковая целлюлоза, длинноволокнистый асбест и стеклянное волокно.

Волокниты

Пресс-материалы с хлопковой целлюлозой в качестве наполнителя называют *волокнитами*.

В качестве связующего в волокнитах применяют фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа в виде эмульсий и водно-спиртовых растворов. Использование водных эмульсий и растворов вместо твердых резольных олигомеров связано с тем, что волокнистые наполнители пропитываются гораздо хуже, чем порошкообразные. Применение подсушенных водоземulsionных олигомеров дает возможность механизировать процесс производства волокнита и улучшить санитарно-гигиенические условия труда в цехах, в которых изготавливается этот материал.

В состав волокнитов кроме связующего и наполнителя входят различные добавки: ускорители отверждения, смазывающие вещества и др. Поскольку волокниты используют в основном для изготовления деталей технического назначения (не декоративного), их выпускают обычно натурального светло-коричневого цвета (неокрашенными).

Ниже приведена примерная рецептура волокнита (в масс. ч):

Олигомер (в пересчете на сухой)	46,0	Тальк	7,45
Хлопковая целлюлоза (сухая)	43,8	Олеиновая кислота	2,0
		Оксид магния	0,5
		Оксид кальция	0,25

Технологический процесс получения волокнита (рис. XII.4) включает стадии подготовки сырья, замешивания сырого волокнита, сушку, стандартизацию и упаковку.

Водоземulsionный резольный олигомер отделяют от водной фазы в отстойнике. Из отстойника он самотеком поступает в смеситель-стандартизатор, в который добавляют этанол и олеиновую кислоту.

Смесь олигомера с олеиновой кислотой поступает самотеком в весовой мерник, а оттуда в смеситель тарельчатого типа для

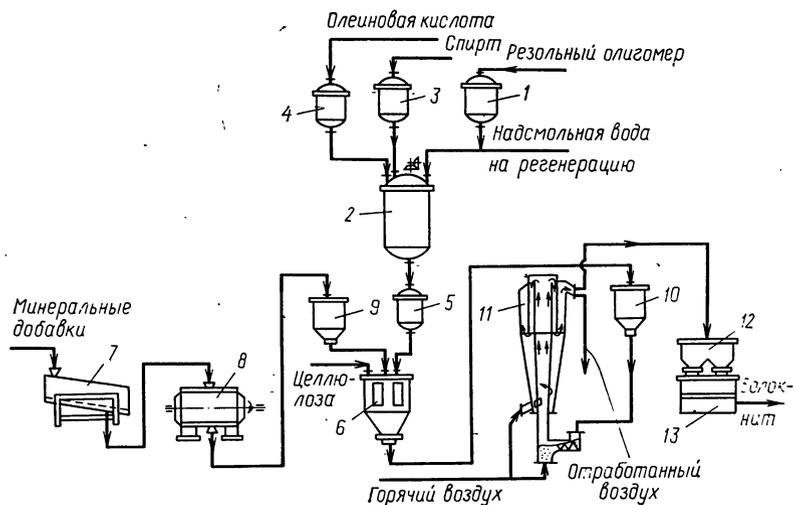


Рис. XII. 4. Схема процесса производства волокнита:

1 — отстойник конденсата; 2 — смеситель-стандартизатор; 3, 4, 5 — мерники; 6 — смеситель дисковый или бегуновый; 7 — вибрационное сито; 8 — барабанный смеситель; 9, 10 — бункера-дозаторы; 11 — аэровихревая сушилка; 12 — бункер сухого волокнита; 13 — смеситель-стандартизатор волокнита.

пропитки наполнителя — хлопковой целлюлозы, предварительно загруженной через измельчительное устройство. Пропитка на вальцах не применяется, так как она сопровождается измельчением волокнистого наполнителя.

Смеситель представляет собой вращающуюся чугунную чашу, установленную на роликах. В ней имеются два чугунных цилиндра (бегуны), которые катятся по чаше со скольжением и могут перемещаться вертикально. Бегуны снабжены гребками, передвигающими волокнит от периферии к центру и обратно.

Пропитку проводят в течение 15—20 мин, после чего массу опудривают смесью сыпучих компонентов — талька, оксида магния и оксида кальция. Тальк добавляют для повышения текучести и водостойкости волокнита, а оксиды магния и кальция — для ускорения процесса отверждения. Смесью сыпучих компонентов готовят предварительно путем просеивания на вибрационном сите и смешения в барабанном смесителе.

Сырой волокнит выгружают в приемный бункер, из которого его пневмотранспортом подают в ленточную сушилку. Волокнит проходит последовательно все ленты, при этом температура воздуха в сушилке повышается с 55 до 90 °С. При скорости движения ленты 0,9 м/мин время пребывания волокнита в сушилке составляет 36—40 мин. Качество сушки контролируют по текучести массы (40—140 мм по Рашигу) и внешнему виду диска, отпрессованного из высушенного материала. В процессе сушки волокнита из олигомера удаляются летучие продукты и за счет дальнейшей поликонденсации происходит ча-

стичный переход резола в резитол. Высушенный волокнит через воздухопровод поступает в бункер, а затем на стандартизацию в барабанный смеситель, в котором перемешивается в течение 20—25 мин и выдерживается для выравнивания влажности.

Волокнистые пресс-материалы, наполненные хлопковой целлюлозой, имеют более высокие физико-механические показатели, чем пресс-порошки на основе древесной муки. Волокнистая структура наполнителя обеспечивает прежде всего повышенную прочность к ударным нагрузкам (ударная вязкость), прочность на истирание и на статический изгиб. При этом прочностные показатели материала зависят от длины волокон хлопковой целлюлозы: чем длиннее волокна, тем выше ударная вязкость волокнита. Например, при использовании хлопковой целлюлозы с длиной волокна до 20 мм ударная вязкость составляет 9—15 кДж/м², а при длине волокна до 30 мм она повышается до 20 кДж/м². Особенно высокопрочный волокнит получается при замене обычной хлопковой целлюлозы хлопковым волокном из кордных нитей. Корд, применяемый в производстве автопокрышек, изготавливается из лучших сортов хлопка с длиной волокна 29—37 мм. Кордные нити отделяют от резины в процессе ее регенерации из изношенных автопокрышек.

Ниже приведены физико-механические и электрические показатели изделий из волокнитов:

Плотность, кг/м ³ , не более	1450
Разрушающее напряжение, МПа, не менее	
при сжатии	120
при статическом изгибе	80
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	9
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	140
Удельное электрическое сопротивление, не менее	
поверхностное, Ом	1·10 ¹⁰
объемное, Ом·м	1·10 ¹³
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,4—0,9
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	4,0
Водопоглощение, мг, не более	90
Усадка (расчетная), %	0,3—0,6
Маслостойкость за 24 ч, %	0,11

Изделия из волокнитов стойки к действию слабых кислот и оснований, но разрушаются сильными кислотами и щелочами.

Волокниты перерабатывают в изделия методом прессования. Основное назначение волокнитов — изготовление деталей, обладающих повышенной прочностью при истирании, изгибе, кручении и хорошими антифрикционными свойствами (переключатели, фланцы, стойки, кулачки, шестерни, направляющие втулки и т. п.).

Асбомассы

Асбомассы, или асборезольные пресс-материалы, представляют собой композиции на основе резольных олигомеров и минерального наполнителя — асбеста. В качестве связующих в произ-

водстве асбомасс используют водоэмульсионные и водно-спиртовые фенолоформальдегидные, фенолокрезолоформальдегидные, а также фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные канифолью. В качестве смазки для асбомасс применяют сульфированную ворвань, олеиновую кислоту или мыла жирных кислот в виде 50—60%-ного водного раствора.

Ниже приведена примерная рецептура асбомассы (в масс.ч.):

Олигомер (на сухую массу)	33	Тальк	5
Асбестовое волокно	60	Олеиновая кислота	2

В рецептуру асбомассы могут входить также графит, латунная стружка (для улучшения теплопроводности), молотый барит (для повышения водостойкости) или молотый барит в сочетании с латунной стружкой.

Процесс производства асбомассы состоит из стадий подготовки сырья, смешения компонентов, обработки сырого пресс-материала на прессе и на вальцах, сушки и усреднения.

Подготовка сырья заключается в разбавлении олигомера спиртом в стандартизаторе до получения раствора вязкостью 0,4—0,5 Па·с и очистке асбеста от металлических примесей путем пропускания его через магнитные сепараторы. Полученный раствор олигомера подают через весовой мерник в лопастный смеситель, в который загружают все остальные компоненты, за исключением асбеста. После перемешивания в течение 10 мин вводят асбест и продолжают перемешивание еще 50—70 мин.

Асбестовое волокно очень плохо пропитывается связующим и при смешении происходит в основном обволакивание волокон олигомером. Для более полного обволакивания и получения более однородной по составу массы сырой пресс-материал многократно прессуют в гидравлическом прессе под давлением 10 МПа. Затем материал вальцуют на бесфрикционных вальцах, охлаждаемых водой. Такие вальцы обеспечивают сохранение волокнистой структуры наполнителя. Хорошее обволакивание асбестового волокна олигомером достигается многократным пропусканием пресс-материала через вальцы: при этом зазор между валками постепенно уменьшается от 12—18 мм до 1,5—2,5 мм. Сушку предварительно измельченного материала проводят в ленточных вакуум-сушилках при 80—100 °С и остаточном давлении 26—32 кПа. Высушенный материал охлаждают в шкафах и стандартизируют.

Асбомассы обладают хорошими фрикционными свойствами и повышенной теплостойкостью. По водостойкости и электрическим свойствам асбомассы значительно уступают пресс-порошкам. К недостаткам асборезольных пресс-материалов относятся также их сравнительно невысокая прочность при растяжении и малая текучесть при прессовании, что затрудняет изготовление из них тонкостенных изделий сложного профиля.

Физико-механические показатели асбомасс на основе фенолоформальдегидных связующих приведены ниже:

	Асбест трепаный с добавкой каолина	Асбест чешаный с добавкой талька	Асбест и латунная стружка с добавкой каолина*
Плотность, кг/м ³ , не более	1850—1950	2700	2120—2130
Разрушающее напряжение, МПа, не менее			
при сжатии	100	85	80
при статическом изгибе	70	55	55
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	21	12	9
Твердость по Бринеллю, МПа, не менее	300	300	250
Износ, кг/с, не более	—	5,5·10 ⁻⁶	7,0·10 ⁻⁶
Коэффициент трения, не менее	0,33	0,30	0,33
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	200	—	200
Удельное электрическое сопротивление, не менее			
поверхностное, Ом	1·10 ⁹	1·10 ¹⁰	1·10 ¹⁰
объемное, Ом·м	1·10 ¹⁰	1·10 ¹²	1·10 ¹²
Электрическая прочность кВ/мм, не менее	1,3	1,5	1,5
Водопоглощение, кг/м ² , не более	0,07	0,02	0,06
Текучесть, м	0,12—0,20	0,05—0,18	0,11—0,20
Усадка, %, не более	0,3	0,6	0,4

* Связующее — фенолокрезолоформальдегидный олигомер.

Асбомассы применяют для изготовления изделий, обладающих хорошими трением свойствами, высокими теплостойкостью и механической прочностью. Из асбомасс изготавливают тормозные колодки экскаваторов, подъемных кранов, вагонов, накладки и диски сцепления, используемые в различных видах транспортных средств.

Фаолиты

Фаолиты представляют собой кислотоупорные пластмассы на основе водоземлюльсионных резольных фенолоформальдегидных олигомеров и кислотостойкого наполнителя. В зависимости от применяемого наполнителя различают три марки фаолита: фаолит марки А — с антофиллитовым и хризотилловым асбестом; фаолит марки Т — с графитом и хризотилловым асбестом (в отличие от фаолита его называют графолитом); фаолит марки П — с речным песком и хризотилловым асбестом. Выпускают фаолиты как в виде полуфабрикатов — сырых листов, прессовочной массы и замазок, так и в виде готовых изделий из отвержденного фаолита.

Процесс производства фаолитов состоит из стадий синтеза жидкого резольного олигомера, смешения его с наполнителем, вальцевания массы, переработки ее в изделия и термообработки (отверждения) изделий из фаолита.

Синтез резольного олигомера проводят в реакторе, в котором резольный фенолоформальдегидный олигомер нагревается до 50—70 °С, после чего он сливается в мерник. Смешение компонентов композиции осуществляется в лопастном смесителе при 60—65 °С.

Ниже приводят нормы загрузки компонентов для получения фаолита различных марок:

Марка и назначение фаолита	Сырье	Содержание, масс. %
Марка А; для листов, сосудов, аппаратов	Резольный олигомер	100
	Асбест антофиллитовый	95
	Асбест хризотилловый	5
Марка В; для пресс-изделий	Резольный олигомер	100
	Тальк	135
	Асбест хризотилловый	35
	Стеарин	3
Марка Т; для труб	Резольный олигомер	100
	Асбест хризотилловый	26
	Графит	104

После смешения дальнейшие стадии процесса определяются целевым назначением получаемых продуктов. Для изготовления фаолитовой замазки масса после вальцов подается на упаковку. Для получения сырых листов масса из смесителя подается на вальцы, где вальцуется с фрикцией при температуре горячего валка 70—90 °С и холодного валка 25—30 °С, и пропускается через каландр. Для получения труб и профильных изделий пресс-масса после вальцевания подается в пресс или экструдер. Температура обогреваемого цилиндра экструдера 60—70 °С. Затем трубы и другие изделия направляются в камеру на отверждение. Отверждение проводится при 60—120 °С в течение суток. После отверждения изделия поступают на механическую обработку (токарный станок или пила), покрываются резольным лаком и сушатся.

Основной особенностью фаолитов является их высокая кислотостойкость. Исключительно высокой кислотостойкостью обладает фаолит марки А. Изготовленные из него изделия эксплуатируются в концентрированной соляной кислоте до 3 лет, а в концентрированной серной — 3—4 года. При нагревании в кислотах фаолит немного набухает, причем тем больше, чем выше его пористость. Фаолит марки А стоек к действию серной, соляной, фосфорной, уксусной (до 50%-ной), муравьиной, щавелевой, молочной кислот, хлорированных углеводов, минеральных масел. Фаолит марки Т стоек также к плавиковой кислоте.

О длительности работы фаолитовых изделий в различных средах можно судить из приведенных ниже данных:

	Температура, °С	Давление, МПа	Срок службы изделия, годы, не менее
Лимонная кислота, 80—85%-ная	15—70	—	2
Серная кислота, до 70%-ной	До 50	—	3
Соляная кислота (плотность 1190 кг/м ³)	До 100	До 0,35	4
Хлористый водород	До 50	До 0,14	7
Хлорная вода	До 50	—	2

Фаолиты нестойки к действию азотной и хромовой кислот, иоду, бромю, щелочам, пиридинам, ацетону, спирту.

Существенное влияние на свойства материала оказывает наполнитель. Антофиллитовый асбест придает фаолиту высокую химическую стойкость, в то время как хризотилловый асбест снижает ее, но зато сообщает более высокую механическую прочность. Это и определяет необходимость сочетания асбестов обоих типов.

Самой высокой теплостойкостью (до 145 °С) обладает фаолит марки П, который отличается и высокой электрической прочностью (до 20 кВ/мм). Фаолит марки Т имеет наиболее высокую теплопроводность. Он применяется главным образом для изготовления холодильников, которые могут работать в среде хлора несколько лет. Кроме того, использование графита в качестве наполнителя придает фаолиту марки Т стойкость и к плавиковой кислоте в отличие от фаолита марки А, в котором наполнителем является нестойкий к этой кислоте асбест.

Физико-механические показатели изделий из фаолитов приведены ниже:

Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	12,0—38,5
при сжатии	58—90
при изгибе	26—60
при срезе	24—25
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	2,0
Твердость по Бриннелю, МПа, не менее	200
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	100
Верхний предел рабочих температур, °С	130
Коэффициент теплопроводности при 0—100 °С, Вт/(м·К)	
фаолит марки А	0,9
фаолит марки Т	1,04
Термический коэффициент линейного расширения при 20—200 °С, 1/°С	2·10 ⁻⁵ —3·10 ⁻⁵
Водопоглощение, %	1,4—1,8
Кислотостойкость*, %	1,25—1,5
Усадка сырого фаолита при отверждении, %, не более	
для листов	2
для труб	2—3

* Изменение массы стандартного бруска после выдержки в течение суток в 22%-ной соляной кислоте при температуре кипящей водяной бани.

По сравнению с кислотоупорной керамикой, широко применяемой для футеровки химической аппаратуры, фаолиты имеют ряд преимуществ: они приблизительно вдвое легче, превосходят ее в 4—6 раз по статической и динамической прочности и менее чувствительны к резкому изменению температуры. Однако как химически стойкие материалы фаолиты могут быть использованы в гораздо более узком температурном интервале, чем кислотоупорная керамическая плитка.

Фаолиты применяются в различных отраслях промышленности как химически стойкие конструкционные и футеровочные материалы, с успехом заменяющие свинец, бронзу и нержавеющую сталь. Из фаолитов изготовляют химическую аппаратуру и детали: резервуары, реакторы, скрубберы, ректификационные и адсорбционные колонны, нутч-фильтры, электролизные и травильные ванны, кристаллизаторы, оросительные холодильники, мешалки, детали насосов и вентиляторов, трубы и части к ним, вентили, краны и т. д.

Стекловолокниты

Фенопласты, содержащие в качестве наполнителя стеклянное волокно, называются *стекловолокнитами*.

Стеклянное волокно обуславливает в основном высокие физико-механические показатели стекловолокнитов. Диэлектрические свойства и химическая стойкость определяются главным образом природой полимерного связующего. В качестве связующих в стекловолокнитах применяют фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа, которые могут быть совмещены с другими полимерами.

Технологический процесс производства стекловолокнитов состоит из пропитки и сушки стеклянного волокна. Содержание связующего в готовом стекловолокните 28—32%, содержание летучих 2—5%.

Стекловолокниты обладают исключительно высокими удельной прочностью (прочность, отнесенная к плотности) и жесткостью, хорошо противостоят вибрационным и знакопеременным нагрузкам. Они отличаются хорошими диэлектрическими и теплоизоляционными свойствами, которые сочетаются с высокой стойкостью к различным химическим реагентам, к воздействию микроорганизмов и коррозии.

Свойства стекловолокнитов во многом зависят от применяемого наполнителя. Использование щелочных (известково-натриевых) стекол для производства стеклянного волокна дает возможность получать материалы с высокой кислотостойкостью, применение слабощелочных (боросиликатных) стекол — материалы с более высокими диэлектрическими показателями и водостойкостью. Существенную роль играет толщина волокна: чем тоньше стеклянное волокно, тем выше прочность на изгиб, но ниже ударная вязкость.

Физико-механические показатели изделий из стекловолоконных тканей приведены ниже:

	С нарезанными распушенными волокнами	С ориентированными непрерывными нитями
Плотность, кг/м ³	1700—1900	1700—1900
Разрушающее напряжение, МПа, не менее		
при растяжении	80	500
при сжатии	130	130
при изгибе	120	250
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	30	150
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	280	280
Морозостойкость, °С, не выше	—60	—60
Удельное электрическое сопротивление, не менее		
поверхностное, Ом	1·10 ¹²	1·10 ¹²
объемное, Ом·м	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц, не более	0,05	0,05
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц, не менее	8,0	8,0
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	13	13
Водопоглощение, %, не более	0,05	0,05
Масло- и бензостойкость, %, не более	0,05	0,05

Стекловолокниты с улучшенными механическими показателями (разрушающее напряжение при растяжении до 700 МПа, ударная вязкость свыше 300 кДж/м²) могут быть получены при использовании в качестве связующих фенолофурфуроформальдегидных олигомеров. Высокие физико-механические показатели имеют стекловолокниты, в которых связующим являются фенолоформальдегидные резолы, совмещенные с поливинилбутиралем. Улучшенные диэлектрические свойства имеют стекловолокниты на основе фенолоанилиноформальдегидных связующих.

Стекловолокниты перерабатывают в изделия методами компрессионного и литьевого прессования.

Пресс-материалы с листовым наполнителем

Пресс-материалы с листовым наполнителем имеют обычно слоистую структуру, поэтому материалы этого типа называют также *слоистыми пластиками*. В качестве связующего в производстве слоистых пластиков используют твердые фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа, водные эмульсии и водно-спиртовые растворы олигомеров.

Наряду с фенолоформальдегидными олигомерами в производстве слоистых пластиков применяют фенолокрезолоформальдегидные олигомеры, особенно в тех случаях, когда к материалам предъявляются повышенные требования в отношении диэлектрических свойств. Для пропитки стеклянной ткани часто используют фенолоформальдегидные олигомеры, совмещенные

с поливинилбутиралем. Такие полимеры имеют высокую адгезию к стеклянному волокну.

В качестве наполнителей в слоистых пластиках используют хлопчатобумажные ткани, бумагу, асбестовую, стеклянную ткань, стеклянный и древесный шпон. При этом соответственно получают текстолиты, гетинаксы, асботекстолиты, стеклотекстолиты, стекловолоконистые анизотропные материалы (СВАМ) и древеснослоистые пластики (ДСП).

Процессы получения слоистых пластиков с различными листовыми наполнителями имеют много общего и складываются, по существу, из одних и тех же (с некоторыми изменениями) технологических операций: подготовки исходных материалов, пропитки и сушки наполнителя и прессования пропитанного наполнителя или намотки с последующим прессованием.

Слоистые пластики имеют высокие физико-механические показатели, а по механической прочности значительно превосходят все рассмотренные ранее пресс-материалы. Благодаря этому они широко применяются в самых различных отраслях техники, и особенно в радио- и электротехнике, машиностроении, химической промышленности и строительстве. Механическая прочность и другие физико-механические показатели слоистых пластиков зависят от вида связующего и его содержания, типа и толщины листов наполнителя, от его удельной прочности в обоих направлениях, способа нанесения связующего и метода переработки пропитанного листового материала.

Текстолиты

Текстолиты — слоистые материалы, получаемые путем прессования уложенной правильными слоями хлопчатобумажной ткани, пропитанной резольными олигомерами или их смесью.

Процесс получения текстолита (рис. XII.5) состоит из стадии подготовки, пропитки и сушки ткани, сборки и прессования пакетов. Подготовка ткани заключается в сшивании отдельных кусков в непрерывное полотно и наматывании рулонов на оправки. Пропитка и сушка проводятся обычно в вертикальных пропиточно-сушильных машинах.

Пройдя слой пропиточного раствора, ткань через систему отжимных валков, регулирующих содержание связующего, поступает в сушильную камеру машины. Для равномерного высушивания пропитанной ткани температуру в сушильной камере повышают ступенчато от 60 до 140 °С. Количество олигомера и летучих, содержащихся в пропитанных тканях после сушки, составляет соответственно 47—57 и 0,8—2,5% в зависимости от типа ткани и ее назначения.

Важным усовершенствованием в работе пропиточно-сушильных машин является улавливание летучих продуктов, позволяющее повторно использовать ценное сырье — фенол, спирт и зна-

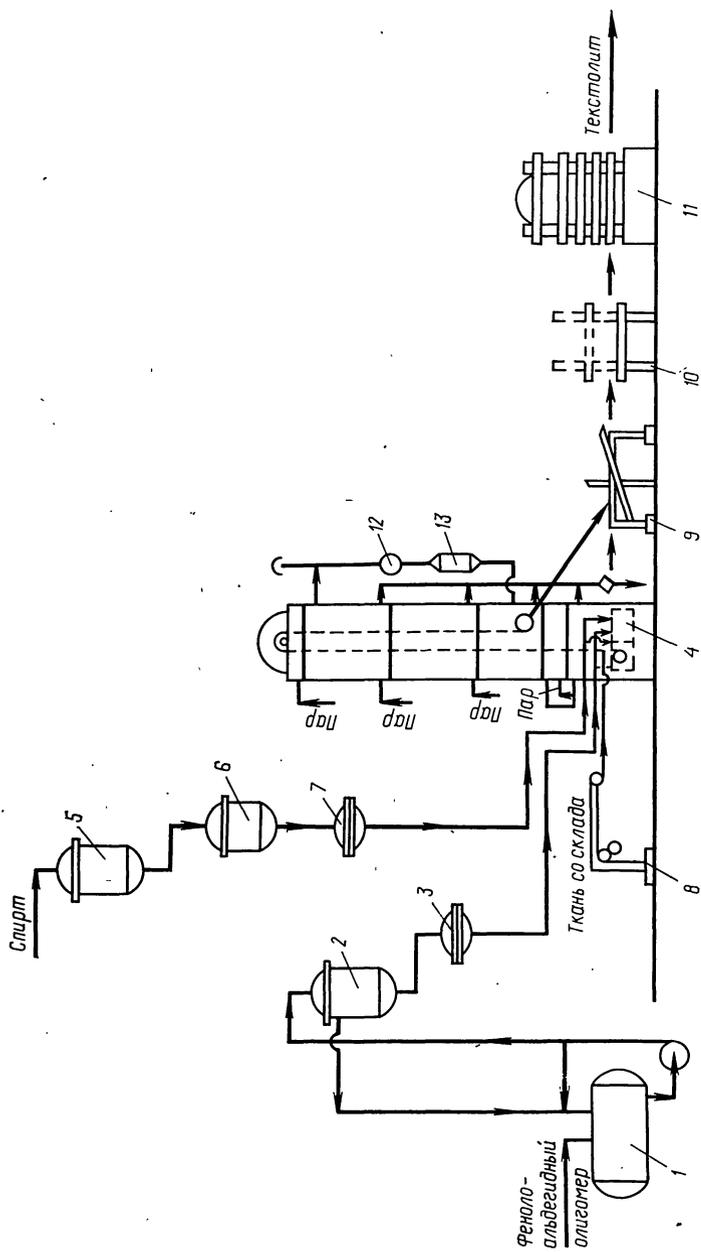


Рис. XII.5. Схема производства текстолита:

1 — хранение олигомеров; 2 — напорная емкость; 3, 7 — фильтры; 4 — пропиточно-сушильная машина; 5 — напорная емкость спирта; 6 — мерник; 8 — намоточная машина; 9 — станок для раскройки; 10 — стои для пакетирования; 11 — гидравлический пресс; 12 — вентилятор; 13 — calorifер.

чительно улучшить санитарно-гигиенические условия производства.

По выходе из пропиточно-сушильной машины ткань разрезается на листы нужных размеров. Длина и ширина листов определяются в соответствии с габаритами плит пресса. Из нарезанных листов ткани набирают заготовки (пакеты) по наборным коэффициентам, определяющим число слоев ткани, необходимое для образования 1 мм толщины отпрессованного текстолита. Наборный коэффициент зависит от типа пропитанной ткани и содержания связующего.

Для получения текстолита с ровной блестящей поверхностью без вмятин пакеты пропитанной ткани укладывают между полированными листами из нержавеющей стали, на которые ровным слоем наносят смазывающее вещество (олеиновую кислоту, стеарин). Смазку можно вводить и в олигомер после растворения. Таким связующим пропитывают ткань лишь для оболочечных (поверхностных) слоев, которые могут отличаться также и повышенным содержанием связующего.

Пакеты пропитанной ткани загружают между плитами гидравлического пресса, нагретыми до температуры не выше 40 °С. По окончании загрузки создается давление 3—7 МПа и материал прогревается до температуры прессования. После «зарезинивания» олигомера (полный переход в стадию резитола) давление увеличивают до 7—10 МПа. При ступенчатом повышении давления сводятся до минимума потери связующего за счет выжима, предотвращается появление разрывов на поверхности и таким образом обеспечиваются более высокие физико-механические показатели текстолита.

Максимальное давление прессования определяется прочностью наполнителя. Для хлопчатобумажных тканей оно составляет около 10 МПа. Дальнейшее увеличение давления может привести к разрушению структуры ткани и резкому снижению прочности текстолита.

Прогрев до температуры прессования должен обеспечивать равномерное нагревание материала по толщине. Время, необходимое для прогрева, определяется из расчета 1 мин на 1 мм толщины прессуемого материала, однако оно должно быть не менее 25 мин.

Началом выдержки считается момент достижения греющими плитами пресса температуры 150 °С. Время выдержки в прессе под давлением определяется из расчета 3—5 мин на 1 мм толщины прессуемого материала и приближается к верхнему пределу (5 мин/мм) для плит толщиной 30 мм. Поддерживаемая во время выдержки температура 150—165 °С обеспечивает оптимальную скорость отверждения резольных олигомеров.

По окончании выдержки материал охлаждают в прессе под давлением до 40 °С и ниже, после чего давление уменьшают до атмосферного и готовый текстолит выгружают из пресса. Ли-

сты текстолита толщиной до 6 мм обрезают гильотинными ножницами, а более толстые плиты — на фрезерных станках.

Свойства текстолитов зависят от соотношения олигомера и наполнителя. При одном и том же содержании связующего прочность материала тем больше, чем тоньше ткань. По мере увеличения содержания олигомера сверх определенного предела, необходимого для склеивания листов ткани в монолит, прочность текстолита снижается. Для большинства слоистых пластиков максимальная прочность соответствует содержанию связующего около 30%. Однако в текстолитах содержание связующего, как уже указывалось, значительно выше. Это объясняется тем, что при низком содержании связующего возникает необходимость в увеличении давления при прессовании, ухудшаются водостойкость и химическая стойкость материала. Кроме того, высокое содержание ткани в текстолите приводит к удорожанию материала.

Физико-механические показатели некоторых поделочных текстолитов приведены ниже:

	Легкие ткани (миткаль, шифон)	Средние ткани (бязь, нанка, гринсбон)	Ткани, составленные из немерных кусков*
Плотность, кг/м ³	1300—1400	1300—1400	1300—1400
Разрушающее напряжение, МПа, не менее			
при растяжении	100	85	65
при сжатии перпендикулярно слоям	250	230	200
параллельно слоям	150	130	120
при статическом изгибе	160	140	120
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	35	35	25
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	140	140	120
Водопоглощение за 24 ч, %, не более	0,8	0,9	—

* Пакеты набраны через лист (лист с повышенным против нормы содержанием олигомера, лист — с пониженным; то же и в отношении содержания летучих).

Благодаря высоким физико-механическим показателям, маслостойкости и относительно высокой водостойкости текстолиты широко применяются в машиностроении для изготовления прокладочных колец, шестерен, вкладышей подшипников. Текстолитовые вкладыши подшипников для металлургических прокатных станов успешно заменяют бронзовые и служат в несколько раз дольше. Текстолитовые шестерни бесшумны в работе, для них не требуется специальной смазки (в качестве смазки можно использовать воду или водную эмульсию). При работе в паре с металлическими шестернями из текстолитов меньше изнашиваются. Для снижения коэффициента трения и истираемости текстолита, а также для повышения его теплопровод-

ности в состав раствора олигомера, используемого для пропитки ткани, вводят графит.

В электротехнике текстолиты применяют для изготовления электроизоляционных деталей, пазовых клингов электрических машин, шкивов деталей радиоаппаратуры, панелей и т. д. Температура эксплуатации колеблется от -60 до 60°C (и выше).

Гетинаксы

Гетинаксы представляют собой пресс-материалы, изготавливаемые из бумаги, пропитанной феноло-, крезоло- или ксиленоло-формальдегидными олигомерами или их смесями.

Для пропитки бумаги используют те же связующие, что и для текстолитов, но пропитку проводят на горизонтальных пропиточно-сушильных машинах, что связано с низкой прочностью бумаги во влажном состоянии. По той же причине в процессе сушки устанавливают повышенную начальную температуру ($70-80^{\circ}\text{C}$). Вследствие чувствительности бумаги к нагреванию температура в конце сушки не превышает 120°C (по сравнению с 140°C для текстолитов). Содержание связующего и летучих в пропитанной бумаге в зависимости от ее назначения может изменяться в широких пределах: $38-68$ и $0,5-12\%$ соответственно. Прессование пропитанной бумаги не отличается от прессования пропитанной ткани, но, поскольку бумага обладает меньшей хрупкостью, допускаются более высокие давления — до 15 МПа.

Технология получения намоточных изделий из пропитанной бумаги или ткани несколько отличается от технологии производства прессовочных материалов. Намотка труб и цилиндров осуществляется на намоточных станках.

Бумагу для намоточных изделий можно пропитывать не раствором, а расплавом олигомера.

Физико-механические показатели гетинаксов приведены ниже:

Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	1350—1400
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	80
при сжатии	130—250
при изгибе (перпендикулярно слоям)	100
Модуль упругости, МПа	$0,28 \cdot 10^4 - 2,1 \cdot 10^4$
Ударная вязкость (перпендикулярно слоям), $\text{кДж}/\text{м}^2$	8—15
Твердость по Бриннелю, МПа	250—400
Теплостойкость по Мартенсу, $^{\circ}\text{C}$, не ниже	150
Удельное электрическое сопротивление, не менее	
поверхностное, Ом	$1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{11}$
объемное, Ом·м	$1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{14}$
Удельное внутреннее электрическое сопротивление для листов толщиной 8 мм, Ом·м, не более	$1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{13}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц, не более	0,038—0,1
Диэлектрическая проницаемость	7—8
Электрическая прочность, $\text{кВ}/\text{мм}$	25—30
Водопоглощение, $\text{кг}/\text{м}^2$	0,025—0,02

Гетинаксы хорошо противостоят действию жиров и минеральных масел, но нестойки к действию сильных кислот и особенно щелочей. Уксусная, соляная и фосфорная кислоты оказывают на них слабое действие. Гетинаксы хорошо поддаются механической обработке: сверлению, фрезерованию, распиловке.

Диэлектрические свойства гетинаксов сильно зависят от влажности окружающей среды, поэтому во избежание значительного снижения электрического сопротивления детали из гетинаксов после механической обработки лакируют.

Гетинаксы находят широкое применение в электро- и радиотехнической промышленности. Особенно большое значение эти материалы приобретают в производстве печатных схем для радиоприемников и телевизоров, в конструкциях переключателей, для изготовления деталей программных и счетно-решающих устройств и т. п.

Асботекстолиты

Асботекстолиты — слоистые пластики, получаемые горячим прессованием асбестовой ткани (изготовленной из хризотилового асбеста), пропитанной водно-спиртовым раствором резольного олигомера.

Технологический процесс получения асботекстолитов включает те же стадии, что и производство текстолитов и гетинаксов. Пропитанную асботкань высушивают при ступенчатом повышении температуры от 40 до 140 °С; содержание связующего в ткани составляет 40—50%, а летучих — от 3 до 7%. Выдержка в прессе под давлением 9,5—10,5 МПа с момента достижения температуры 150 °С составляет 4—6 мин на 1 мм толщины прессуемого изделия.

Асботекстолиты отличаются высокой теплостойкостью, но диэлектрические показатели у них значительно ниже, чем у других слоистых пластиков (электрическая прочность 600—800 кВ/м).

Физико-механические показатели асботекстолитов приведены ниже:

Плотность, кг/м ³ , не выше	1700
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа, не менее	110
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	35
Твердость по Бриннелю, МПа, не менее	300—450
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	250
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), не менее	0,48
Водопоглощение, %, не более	2,0
Маслопоглощение, %, не более	1,0
Бензинопоглощение, %, не более	1,0

Основная область применения асботекстолитов — тормозные устройства, прокладки, детали турбогенераторов, панели устройств, работающих при низких напряжениях, и различные детали, работающие при повышенных температурах.

Стеклотекстолиты — слоистые пластики, содержащие в качестве наполнителя стеклянную ткань.

Связующими в стеклотекстолитах являются чаще всего клеи БФ (продукты совмещения фенолоформальдегидных олигомеров с поливинилбутиралем) и ВФТ (продукты совмещения фенолоформальдегидных олигомеров с поливинилформальэтилатом и этиловым эфиром ортокремневой кислоты), которые обладают высокой адгезией к стеклянному волокну.

Технологический процесс получения стеклотекстолитов состоит из тех же стадий, что и производство текстолитов. Обработка поверхности стеклянной ткани перед нанесением связующего проводится так же, как и предварительная обработка стеклянного волокна (удаление замасливателя, аппретирование). Пропитка стеклянной ткани осуществляется спиртовым раствором связующего в вертикальных пропиточно-сушильных машинах, но без отжимных систем (поскольку стеклоткань практически не впитывает раствор, а лишь лакируется с поверхности), или сухим связующим в электростатическом поле. Содержание связующего, которое обеспечивает оптимальные физико-механические показатели стеклотекстолитов, составляет 26—33% (по сравнению с 46—54% для текстолитов), а содержание летучих — приблизительно 1,5%. Сушка пропитанной ткани для конструкционных стеклотекстолитов проводится примерно по следующему режиму: первая зона — 60—90 °С, вторая — 60—125 °С, третья — 60—110 °С. Скорость движения стеклянной ткани в несколько раз меньше, чем в случае получения текстолитов, что объясняется прежде всего тем, что клеи БФ и ВФТ значительно медленнее, чем резольные олигомеры, переходят в стадию резитола (как это частично происходит в процессе сушки), поскольку представляют собой продукты совмещения с термопластичными полимерами. Кроме того, концентрация клеев (28—35%), применяемых в производстве стеклотекстолитов, гораздо ниже, чем резольных связующих, применяемых в производстве текстолитов.

Подготовка пропитанной стеклянной ткани к прессованию отличается от подготовки хлопчатобумажной ткани тем, что набранные пакеты отделяют от стальных или дуралюминиевых прокладок слоем целлофана. Это предотвращает приклеивание металла к поверхности. Пакеты пропитанной стеклянной ткани загружают между нагретыми до 100 °С плитами многоэтажного гидравлического пресса, создают давление и прогревают до 140—150 °С. Давление прессования стеклотекстолитов (4,5—5,5 МПа) ниже, чем для текстолитов вследствие большой хрупкости стеклянных волокон. Продолжительность выдержки в прессе под давлением составляет 10 мин на 1 мм толщины изделия, прессуемого в каждом этаже пресса. В процессе выдерж-

ки для удаления летучих производят одну или две подпрессовки путем уменьшения давления до атмосферного и повышения его до прежнего значения. Каждая подпрессовка продолжается не более 1 мин. Отпрессованный стеклотекстолит охлаждают в прессе под давлением.

Необходимость подпрессовки стеклотекстолитов вызывается тем, что в качестве связующих используются продукты совмещения терморезактивных фенолоформальдегидных олигомеров с термопластичными полимерами — поливинилацетатами.

Свойства стеклотекстолитов во многом зависят от типа применяемой стеклянной ткани, которые обычно изготовляют трех основных типов переплетения: гарнитурового, сатинового и саржевого.

Ткани сатинового переплетения имеют наибольшие гибкость и рыхлость, поэтому они лучше пропитываются связующим и легче укладываются в формах различных конфигураций в процессе переработки. Стеклотекстолиты на основе ткани сатинового переплетения обладают более высоким разрушающим напряжением при растяжении, статическом изгибе и сжатии, чем стеклотекстолиты на основе ткани гарнитурового переплетения. С увеличением толщины стеклянной ткани (при одинаковом переплетении) эти показатели уменьшаются, а ударная вязкость увеличивается.

Ниже приведены физико-механические показатели конструкционных стеклотекстолитов на основе стеклянной ткани сатинового переплетения и продуктов совмещения фенолоформальдегидных резолов с поливинилбутиралем:

Плотность, кг/м ³	1850—1900
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	
по основе	210—300
по утку	110—170
Ударная вязкость, кДж/м ²	
по основе	60—115
по утку	50—85
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ²	100—850
Температура эксплуатации, °С, не выше	200

Более высокие прочностные показатели и повышенную теплостойкость имеет стеклотекстолит, полученный на основе бесщелочной ткани сатинового переплетения, пропитанной продуктом совмещения фенолоформальдегидного резола с поливинилформальдегидом и эфиром ортокремневой кислоты. Такой стеклопластик может длительно работать при 200 °С и одновременно при 300 °С.

Стеклотекстолиты электротехнического назначения, получаемые на основе бесщелочной стеклянной ткани и кремнеземной ткани, пропитанные модифицированными резольными феноло-

формальдегидными олигомерами, характеризуются следующими показателями:

	Бесщелочная ткань*	Бесщелочная ткань**	Кремнеземная ткань
Плотность, кг/м ³	1600	1600	1600—1700
Разрушающее напряжение, МПа, не менее			
при растяжении			
по основе	—	300	130
по утку	—	150	—
при статическом изгибе			
по основе	130	250	150
Предел прочности при раскалывании по слоям, Н, не менее	—	2500	2500
Ударная вязкость (перпендикулярно слоям), кДж/м ² , не менее	—	150	50
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	—	180	180
Удельное электрическое сопротивление, не менее			
поверхностное, Ом	1·10 ¹²	1·10 ¹³	1·10 ⁹
объемное, Ом·м	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁵	1·10 ¹²
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц, не более	0,06	—	0,06
Электрическая прочность (перпендикулярно слоям), кВ/м, не менее	0,12	0,20	0,12
Водопоглощение за 24 ч, %	—	0,8—1,0	0,55

* Резол модифицирован этиловым эфиром ортокремневой кислоты.

** Резол совмещен с эпоксидным олигомером.

Стеклотекстолиты с более высокими значениями удельного объемного и поверхностного электрического сопротивления и электрической прочности получают на основе тонких стеклянных тканей, способных хорошо пропитываться связующим. Такие материалы лучше сохраняют диэлектрические свойства в условиях повышенной влажности.

Прочностные показатели стеклотекстолитов заметно ухудшаются после пребывания в воде, особенно в первые 8—10 сут. Их можно значительно улучшить путем поверхностной обработки стеклянной ткани различными аппретами, например воланом А, аллилтрихлорсиланом.

Благодаря высоким механическим показателям, небольшой плотности и малой гигроскопичности, а также высокой теплостойкости стеклопластики широко используются в различных областях техники, успешно конкурируя с такими материалами, как металлы. Стеклотекстолиты поддаются всем основным видам механической обработки и склеиванию. Их используют как конструкционные материалы в самолето- и судостроении, радиотехнике, в качестве теплоизоляционных прокладок в различных узлах для снижения коэффициента теплопередачи. Стекло-

текстолиты электротехнического назначения широко применяют в качестве электроизоляционных материалов в различных приборах и электрических машинах.

Стекловолоконные анизотропные материалы (СВАМ)

Стекловолоконные анизотропные материалы (СВАМ) — слоистые стеклопластики, изготовливаемые горячим прессованием стеклянного шпона.

Технологический процесс производства СВАМ состоит из получения стеклянного шпона, сборки и прессования пакетов в листы и плиты.

Исходным сырьем для стеклянного шпона служат ориентированные волокна (наполнитель) и модифицированные фенолформальдегидные олигомеры (связующее). Чаще всего в качестве связующего используют продукты совмещения фенолформальдегидных олигомеров с поливинилбутиралем (клеи БФ) или с эпоксидными олигомерами.

Прочностные показатели материала можно варьировать в широких пределах, изменяя взаимное расположение нитей в листах стеклянного шпона за счет их укладки под различными углами по отношению друг к другу (перпендикулярно, под углом 45° и т. д.).

По сравнению с другими стеклопластками (стекловолокнистыми и стеклотекстолитами) стекловолоконные анизотропные материалы имеют ряд преимуществ: возможность регулирования прочности стеклопластика в заданных направлениях, более высокую прочность, высокую однородность материала вследствие равномерного распределения стеклянного волокна и связующего, надежную поверхностную защиту волокна от разрушающего действия окружающей среды в момент его вытягивания.

Равнопрочный СВАМ (число продольных слоев равно числу поперечных), в котором связующим является клей БФ, имеет следующие физико-механические показатели:

Разрушающее напряжение, МПа, не менее	
при растяжении	465
при сжатии (параллельно слоям)	200
при изгибе	450
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	400
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	200

По мере увеличения продольных слоев прочность СВАМ в этом направлении повышается и при содержании продольных слоев около 91% составляет 850—950 МПа.

Древеснослоистые пластики

Древеснослоистые пластики (ДСП) представляют собой плиты или тонкие листы, изготовливаемые горячим прессованием лучшего древесного шпона, пропитанного полимерным связующим.

В качестве наполнителя в производстве древеснослоистых пластиков используют березовый или буковый шпон. Связующим служат водно-спиртовые растворы феноло- или крезоло-формальдегидных олигомеров.

Технологический процесс получения ДСП состоит из подготовки шпона, приготовления связующих и пропиточных растворов, пропитки шпона, его сушки, сборки и прессования пакетов.

Подготовка древесного шпона заключается в его обработке 3—5%-ным раствором щелочи. При этом происходит омыление этерифицированных углеводов с переходом их в раствор, растворение гемицеллюлозной части древесины, смол, жиров и лигнина. После сушки свойства такого шпона резко изменяются. Его плотность и прочность при растяжении увеличиваются в 1,5—2 раза. Пропитку шпона проводят в ваннах окупанием или в автоклавах. В автоклавах качество пропитки выше, что обеспечивает более высокую водостойкость ДСП. Шпон, направляемый на пропитку, укладывают в контейнер и закатывают в автоклав. Затем в автоклаве создают разрежение (остаточное давление 71,5—84,4 кПа) и спустя 15—20 мин после отсоса воздуха и части влаги автоклав заполняют раствором связующего. После этого, нагнетая воздух, создают давление 0,4—0,5 МПа и поддерживают его в течение 30—90 мин. По окончании пропитки раствор олигомера вытесняют в мерник для хранения, а пропитанный шпон извлекают из автоклава и направляют на сушку.

Сушку проводят в секционных сушилках. В первом отделении шпон сушится в течение 20—30 мин при 65—75 °С и поперечной циркуляции воздуха со скоростью 1,5—2,0 м/с. Во втором отделении сушка продолжается 40—75 мин при 85—90 °С с продольной циркуляцией воздуха со скоростью 0,7—1 м/с. Относительная влажность циркулирующего воздуха поддерживается в пределах 10—20%. Содержание связующего в высушенном шпоне составляет 16—25%, содержание влаги и летучих — 3—7%. Пропитанный шпон прессуют в многоэтажных прессах. Сначала создают давление 2,5—3,0 МПа, затем температуру повышают до 140—150 °С, а давление — до 15 МПа. Этот момент считается началом выдержки; продолжительность выдержки определяется из расчета 3—5 мин на 1 мм толщины прессуемого материала. По окончании выдержки материал охлаждают до 40—50 °С в прессе под давлением, после чего давление снимают и начинают выгрузку готовых плит.

Древеснослоистые пластики выпускают различных марок (А, Б, В, Г), различающихся расположением волокон в слоях шпона. ДСП-А имеет параллельное направление волокон во всех слоях шпона или каждые четыре слоя с параллельным направлением волокон чередуются с одним слоем, имеющим направление волокон под углом 20—25 °С к смежным слоям. Расположение волокон ДСП-Б — смешанное. Через каждые

5—20 слоев с параллельным расположением волокон укладывают один слой шпона под углом 90°. ДСП-В характеризуется перекрестным расположением волокон в смежных слоях шпона; на его основе готовят листовую дельта-древесину. ДСП-Г отличается звездообразным направлением волокон: в смежных слоях они последовательно смещены на угол 30°. Физико-механические показатели древеснослоистых пластиков для листов толщиной 15—60 мм приведены ниже:

	ДСП-А	ДСП-Б	ДСП-В	ДСП-Г
Плотность, кг/м ³ , не менее	1330	1300	1300	1300
Разрушающее напряжение, МПа, не менее				
при растяжении (вдоль волокон)	280	260	140	—
при сжатии (вдоль волокон)	180	160	125	125
при статическом изгибе	280	280	180	150
при скалывании (по клеевому шву)	8	8	7	7
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	80	80	30	30
Твердость по Бринеллю, МПа, не менее	200	200	200	200
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	140	140	140	140
Водопоглощение, %, не более	—	5	5	5

Как видно из приведенных данных, максимальную прочность в одном (продольном) направлении имеет ДСП-А. ДСП-В характеризуется одинаковой прочностью во взаимно перпендикулярных направлениях. ДСП-Г обладает большой равномерностью в распределении механических свойств материала по окружности.

Одним из достоинств древеснослоистых пластиков являются хорошие антифрикционные свойства. В ряде случаев эти пластики с успехом заменяют высокооловянистую бронзу, баббит, текстолит. Химическая стойкость древеснослоистых пластиков не очень высока, но значительно выше, чем натуральной древесины.

К недостаткам древеснослоистых пластиков следует отнести способность поглощать воду (до 3% при нахождении в воде в течение 1 сут и до 22% за 50 сут) и набухать.

Древеснослоистые пластики применяют в качестве конструкционного и антифрикционного материала в судостроении, на железнодорожном транспорте, в машиностроении и электротехнической промышленности. Из них изготавливают вкладыши подшипников, шестерни, фрикционные шкивы, втулки небольшого диаметра и другие изделия.

Газонаполненные фенопласты

К газонаполненным фенопластам относятся ячеистые, или пенные пластмассы (пенофенопласты), и сотовые пластмассы (сотифенопласты).

Пенофенопластами называют пластмассы, в которых газ заполняет не сообщающиеся между собой макро- или микроскопи-

ческие полости (ячейки), образовавшиеся в результате вспенивания исходного сырья.

Пенофенопласты получают на основе фенолоформальдегидных олигомеров как новолачного, так и резольного типа.

Пенопласты из новолаков получают путем вспенивания расплава новолака за счет разложения органических газообразователей (порофоров), например динитрила азобисизомаэляной кислоты, и фиксации образовавшейся структуры термообработкой вспененного расплава, содержащего катализатор отверждения, чаще всего уротропин.

Технологический процесс производства пенопластов на основе новолачных олигомеров состоит из стадий приготовления смеси компонентов (олигомер, порофор, катализатор отверждения) на шаровой мельнице и получения пенопласта путем расплавления, вспенивания и отверждения композиции в форме. Для снижения хрупкости пенопласта в его состав вводят бутадииен-нитрильный каучук. В этом случае смесь порошкообразных компонентов вводят на вальцах в предварительно пластицированный каучук. Полученный полуфабрикат в виде пленки дробят на мелкие частицы, которые затем загружают в форму для вспенивания. Для повышения теплостойкости новолачных пенопластов в состав композиции вводят наполнители: алюминиевую пудру, асбест, перлит и др.

Процесс получения пенопластов на основе новолачных олигомеров заключается в следующем. На первой стадии при 80—90°C происходит размягчение связующего (переход в вязкотекучее состояние), сопровождающееся некоторым уменьшением общего объема и оплавлением полуфабриката. Конец этой стадии соответствует началу разложения газообразователя, которое происходит в интервале температур 90—110°C. В этом температурном интервале размягченная масса вспенивается и заполняет заданный объем.

На следующей стадии температуру повышают до 150—200°C (для придания пенопласту стабильных химических и физико-механических свойств) и материал выдерживают при этой температуре в течение определенного времени. Во время выдержки происходит отверждение олигомера и вулканизация продукта. Продолжительность выдержки зависит от толщины слоя пеноматериала, содержания отверждающих добавок и условий термообработки. Рецептуры пенопластов на основе новолачных олигомеров и продуктов их совмещения с каучуком приведены ниже (в масс. ч.):

Новолачный олигомер	100	100	100
Уротропин	10	10	10
Бутадииен-нитрильный каучук	—	20	40
Сера	—	0,6	1,2
Динитрил азобисизомаэляной кислоты	1—2	2—5	3—7

При получении пенопластов из резольных олигомеров процесс отверждения совмещают с процессом газообразования.

В качестве газообразователей в производстве пенопластов на основе резолов можно использовать твердые вещества, выделяющие газы при взаимодействии с кислотами (например, бикарбонат натрия), или низкокипящие углеводороды (*n*-пентан, фреоны и др.). В последнем случае вспенивание происходит за счет тепла, выделяющегося при отверждении олигомеров.

Катализаторами отверждения пенопластов на основе резолов служат кислоты.

Получаемые резольные пенопласты с кажущейся плотностью 30—200 кг/м³ имеют высокую хрупкость, для снижения которой в состав композиций вводят термопластичные полимеры (поливинилацетатная эмульсия, поливинилловый спирт, поливинилбутираль). Для получения высокопрочных пенопластов добавляют нитриты металлов и амины: анилин, метиламин, диметиламин, гексаметилендиамин, карбамид. При взаимодействии этих веществ с нитритами выделяются азот и кислота, способствующие одновременно и вспениванию массы, и отверждению олигомера.

Вспененные пластмассы на основе фенолоформальдегидных олигомеров отличаются от монолитных фенопластов легкостью, хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Недостатком пенофенопластов является сравнительно низкая прочность при динамических нагрузках (ударная вязкость).

Физико-механические показатели пенопластов на основе новолачных олигомеров и новолачных олигомеров, совмещенных с бутадиен-нитрильным каучуком, приведены ниже:

	Новолачный олигомер	20 масс. ч. каучука на 100 масс. ч. новолака	40 масс. ч. каучука на 100 масс. ч. новолака
Кажущаяся плотность, кг/м ³ , не более	180—230	180—300	180—300
Разрушающее напряжение, МПа, не менее			
при растяжении	—	1,75	0,78
при сжатии	0,8—1,1	1,1	0,7
при статическом изгибе	1,2	—	—
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	0,12	1,1	2,2
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), не более			
при —90 °С	0,031	0,031	0,031
при 25 °С	0,045	0,045	0,045
Водопоглощение, кг/м ³ , не бо- лее	0,2	0,3	0,3

Пенопласты на основе резольных олигомеров имеют следующие показатели:

Кажущаяся плотность, кг/м ³ , не более	40	60	80
--	----	----	----

Разрушающее МПа	напряжение,			
при растяжении		0,12	0,33	0,44
при сжатии		0,18	0,49	0,62
при изгибе		0,3	0,42	0,55
Ударная вязкость образцов, кДж/м ²				
без надреза		0,06	0,15	0,16
с надрезом		0,06	0,09	0,08

Пенопласты выпускаются в виде плит, листов и изделий разнообразных размеров и конфигураций.

Пенофенопласты находят широкое применение в судостроении, радиотехнической промышленности и строительстве. Они используются для тепло- и звукоизоляции, в качестве заполнителя в легких армированных и трехслойных конструкциях. Пенопласт, модифицированный бутадиен-нитрильным каучуком, благодаря повышенной прочности к ударным нагрузкам с успехом применяется в качестве силового и демпфирующего заполнителя в изделиях, подвергающихся вибрации, особенно в изделиях цилиндрической и конической формы, где другие пенопласты в процессе усадки дают трещины.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Токсические свойства новолачных и резольных фенолоальдегидных олигомеров определяются в первую очередь наличием в них остаточных мономеров. Фенолы — сильные яды, которые могут вызывать поражение нервной системы как при попадании в дыхательные пути, так и на кожу, особенно в виде 70—80%-ных растворов. Отравление парами возможно при концентрации $(8,8—12,2) \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Предельно допустимые концентрации составляют: в воздухе производственных помещений $5 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, в атмосферном воздухе $2 \cdot 10^{-8}$ кг/м³ (максимально разовая и среднесуточная); в воде водоемов $1 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

Токсикология альдегидов — формальдегида и фурфурола — рассмотрена в соответствующих главах настоящей книги.

В процессе производства фенолоальдегидных полимеров токсическое действие могут оказывать применяемые растворители и добавки. Например, уротропин способен вызывать дерматиты и экземы.

Фенолоформальдегидные полимеры чаще всего действуют на кожу, вызывая кожные заболевания. Первые признаки заболевания появляются через 2—5 недель после работы с полимерами.

При производстве пресс-композиций с использованием в качестве связующего фенолоальдегидных олигомеров возможно загрязнение воздуха пылью пресс-порошков, фенолом и формальдегидом. Пыль пресс-порошков способна вызвать функцио-

нальные изменения со стороны нервной системы, ларингиты, бронхиты, эмфизему легких, а иногда и дерматиты. Предельно допустимая концентрация пыли пресс-порошков в воздухе производственных помещений составляет $6 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1975. 74 с.
- Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М., Химия, 1983. 279 с.
- Бахман А., Мюллер К. Фенопласты. М., Химия, 1978. 288 с.
- Николаев А. Ф. Технология пластических масс, Л., Химия, 1977. 366 с.

Глава XIII.

АМИНОАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Аминоальдегидные полимеры представляют собой отвержденные продукты поликонденсации карбамида, меламина и их аналогов с формальдегидом. К этой же группе относятся продукты конденсации анилина с формальдегидом. Начальными продуктами конденсации исходных мономеров являются оксиметильные соединения вида $RNHCH_2OH$. На стадии синтеза получают олигомерные водорастворимые продукты со средней молекулярной массой около 1000. В чистом виде аминоальдегидные полимеры используются весьма ограниченно, поскольку их отверждение сопровождается выделением большого количества летучих продуктов, изменением объема, возникновением больших внутренних напряжений в изделиях, приводящих к их растрескиванию в процессе эксплуатации. Поэтому, как правило, эти олигомеры используют для приготовления различных композиций. Олигомерные продукты конденсации аминов с альдегидами находят широкое применение в качестве связующих для производства древесностружечных плит, фанеры, слоистых пластиков, пресс-порошков, клеев и лаков. Изделия, полученные с их использованием, имеют достаточно высокую механическую прочность, теплостойкость, хорошую адгезию (особенно к древесине); они бесцветны, прозрачны, способны окрашиваться в различные цвета. Материалы, изготовленные на основе меламинаформальдегидных олигомеров, кроме того, обладают высокой дугостойкостью и водостойкостью.

Низкая стоимость исходного сырья, его доступность, особенно карбамида, простота технологического процесса получения олигомеров и переработки их в изделия обуславливают относи-

тельно быстрый рост объема производства этих полимеров, хотя их доля в общем объеме производства пластмасс неуклонно снижается.

Краткий исторический очерк

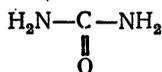
Впервые продукты поликонденсации карбамида с формальдегидом были получены еще в 1884 г., однако промышленное освоение этих продуктов относится к 1920—1921 гг. Карбамидоформальдегидные полимеры выпускали сначала в виде литых прозрачных органических стекол, которые, однако, оказались недолговечными вследствие растрескивания и недостаточной водостойкости.

В 1929 г. было начато производство пресс-порошков с использованием карбамидоформальдегидных олигомеров в качестве связующего, а в 1934—1936 гг. — слоистых пластиков на основе этих олигомеров и бумаги. Несколько позднее были внедрены в производство меламиноформальдегидные олигомеры и полимеры.

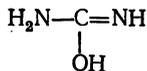
Большой вклад в развитие производства карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров и полимеров внесли советские ученые Г. С. Петров и А. А. Ваншейдт.

Сырье для получения аминокальдегидных полимеров

Карбамид (мочевина). В чистом виде карбамид представляет собой кристаллы в форме игл или плоских призм с темп. пл. около 133 °С, хорошо растворимые в воде и хуже — в спирте. Карбамид является диамидом угольной кислоты

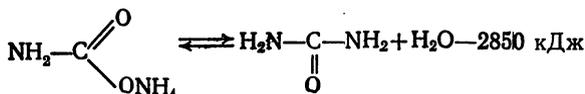


Хотя в некоторых реакциях все атомы водорода при азоте могут быть замещены, при образовании карбамидоформальдегидных полимеров карбамид является трифункциональным, а не тетрафункциональным соединением. Поэтому карбамид правильнее рассматривать как амид карбаминовой кислоты. Предполагается, что карбамид вступает в химические реакции в таутомерной форме, в которой имеются две различные азотосодержащие группы.



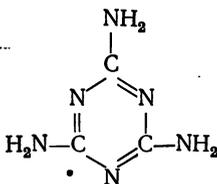
Карбамид является слабым основанием (pK_a в водном растворе 0,18), способным образовывать соли как с неорганическими (азотная, серная, соляная), так и с органическими (муравьиная, уксусная, пропионовая) кислотами.

Промышленные методы получения карбамида основаны на взаимодействии аммиака с диоксидом углерода,



Вначале образуется карбамат аммония, который будучи крайне нестойким соединением, уже при 60—70 °С начинает разлагаться с выделением исходных продуктов. Поэтому процесс ведут при давлении 20 МПа. Затем происходит дегидратация карбамата, которая протекает с достаточной скоростью только в жидкой фазе, т. е. когда образующийся карбамат находится в расплаве (т. пл. 145 °С). Для смещения равновесия в сторону образования карбамида в реакцию вводят избыточное количество аммиака (около 200% от теоретического).

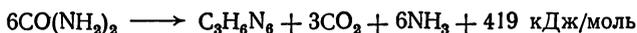
Меламин (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин)



В чистом виде представляет собой белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде (5% при 100 °С), но хорошо растворимый в жидком аммиаке и растворах едкого натра и кали. Меламин — гораздо более сильное основание, чем карбамид; с минеральными кислотами легко образует водорастворимые соли.

В промышленности меламин получают из цианамиды или дигидроцианамиды в присутствии каталитических количеств аммиака при 120—200 °С и давлении 2—4 МПа.

По другому способу меламин получают из карбамида:



Выход мелamina уменьшается с увеличением продолжительности реакции и возрастает с повышением давления, достигая 97%. Оптимальная температура реакции 300—400 °С при давлении 20—30 МПа.

Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — слегка маслянистая жидкость с т. кип. 184 °С. На воздухе быстро темнеет. Плохо растворяется в воде, но легко смешивается с органическими растворителями. Анилин — слабое основание; он легко образует соли как с минеральными, так и с органическими кислотами, причем большая часть этих солей хорошо кристаллизуется. Анилин получают восстановлением нитробензола.

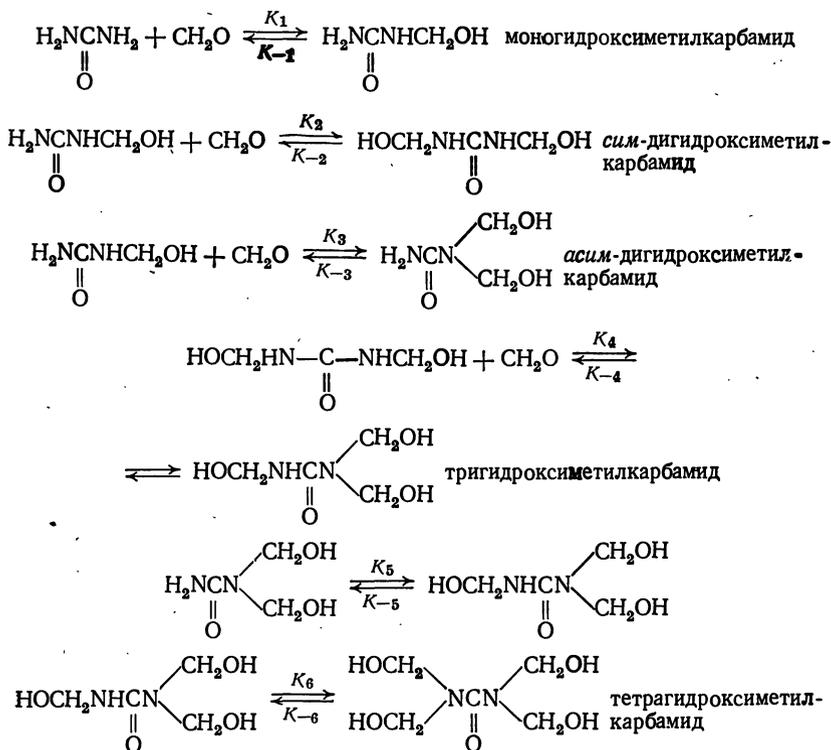
КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Особенности процессов синтеза карбамидоформальдегидных полимеров

Карбамидоформальдегидные, или карбамидные полимеры, получают путем поликонденсации карбамида с формальдегидом. В результате взаимодействия карбамида с формальдегидом в зависимости от условий реакции получают кристаллические индивидуальные вещества, растворимые олигомерные продукты и неплавкие нерастворимые аморфные полимеры.

На первой стадии реакции образуются гидроксиметильные производные. Теоретически карбамид может присоединить четыре молекулы формальдегида с образованием тетрагидрокси-

метилкарбамида. При этом протекают следующие реакции ($\text{pH} \geq 7$):

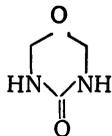


Ниже приведены константы равновесия этих реакций, определенных с помощью ЯМР ^{13}C :

Реакция	Константа равновесия, л/моль
Образование моногидрокси-метилкарбамида	$K_1 = 1 \cdot 10^3$
Образование сим-дигидрокси-метилкарбамида	$K_2 = 2,5 \cdot 10^2$
Образование асим-дигидрокси-метилкарбамида	$K_3 = 0,2 \cdot 10^2$
Образование тригидрокси-метилкарбамида	
из сим-дигидрокси-метилкарбамида	$K_4 = 0,2 \cdot 10^2$
из асим-дигидрокси-метилкарбамида	$K_5 = 2 \cdot 10^2$
Образование тетрагидрокси-метилкарбамида	$K_6 \ll K_4$

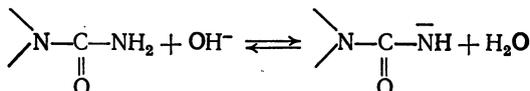
Константы равновесия свидетельствуют о том, что только образование моно- и дигидрокси-метилкарбамида является практически необратимым процессом. Тригидрокси-метилкарбамид получается в относительно небольших количествах, а тетрагидрокси-метилкарбамид в продуктах реакции почти отсутствует. Следует отметить, что при увеличении мольной доли формальдегида в смеси компонентов возрастает количество образующегося сим-дигидрокси-метилкарбамида и тригидрокси-метилкарба-

мида. Количество *асим*-дегидроксиметилкарбамида мало по сравнению с *сим*-дигидроксиметилкарбамидом; тетрагидроксиметилкарбамид практически отсутствует даже при конденсации при большом избытке формальдегида. При конденсации в условиях большого избытка формальдегида (при соотношении карбамид : формальдегид < 1 : 3) образуются уроновые циклы

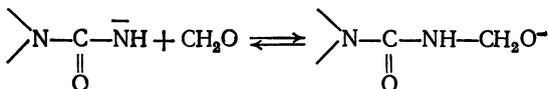


Олигомерные продукты. При проведении реакции в нейтральной среде (карбамид является слабым основанием) образуются гидроксиметильные производные. При этом скорость реакции очень мала [при 30 °С и рН=7, $K=0,56 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)].

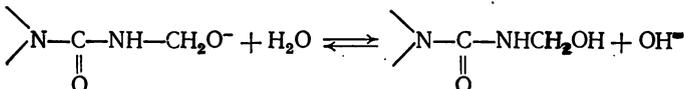
В присутствии оснований скорость реакции возрастает, что обуславливается отрывом атома водорода от амино-группы и образованием аниона



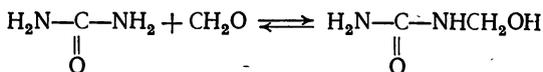
который легко реагирует с электрофильным формальдегидом



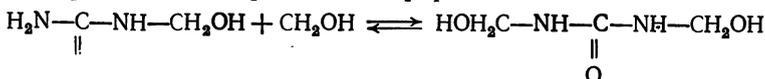
и далее



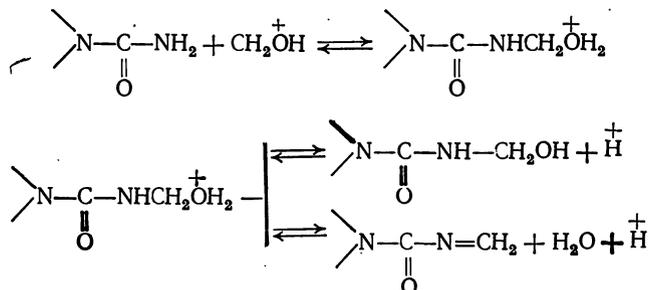
Основными продуктами взаимодействия карбамида с формальдегидом являются моно- и дигидроксиметилкарбамиды. В щелочной среде (рН=11—13) из карбамида и формальдегида даже в разбавленных растворах образуется моногидроксиметилкарбамид.



При проведении реакции в нейтральной и слабощелочной средах (рН=7—8) в зависимости от соотношения исходных компонентов получают моно- и дигидроксиметилкарбамид. Последний образуется также при взаимодействии эквимольных количеств моногидроксиметилкарбамида и формальдегида:



Моногидроксиметилкарбамид представляет собой белое кристаллическое вещество с т.пл. 109—110°C, растворимое в холодной воде и метаноле. Дигидроксиметилкарбамид плавится при более высокой температуре (138—140°C). Он хорошо растворяется в воде, метаноле и этаноле. В кислой среде может образовываться как гидроксиметил-, так и метиленкарбамид. Процесс протекает через стадию протонизации формальдегида: $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}^+$ с последующим взаимодействием карбкатиона с карбамидом

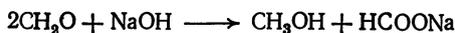


Гидроксиметильные производные карбамида при $\text{pH} \geq 7$ относительно устойчивы вплоть до температуры около 60°C. В кислой среде ($\text{pH} = 1-4$) они превращаются в метиленкарбамиды



При нагревании этот процесс ускоряется. Метиленкарбамиды являются крайне нестойкими соединениями и превращаются в неплавкие нерастворимые аморфные полимеры, не имеющие практического значения.

Образование метиленкарбамидов возможно и в том случае, если реакцию начинают в условиях, благоприятных для образования гидроксиметилкарбамида (нейтральная и слабощелочная среды). Это объясняется изменением pH в ходе реакции. Поскольку карбамид способен образовывать нестойкие соли с кислотами, добавление его в раствор формальдегида приводит в первоначальный момент к повышению pH вследствие связывания муравьиной кислоты, содержащейся в формалине. Но по мере расходования карбамида pH реакционной смеси снижается; кроме того, понижение pH происходит за счет образования муравьиной кислоты из формальдегида по реакции Каницца-ро — Тищенко

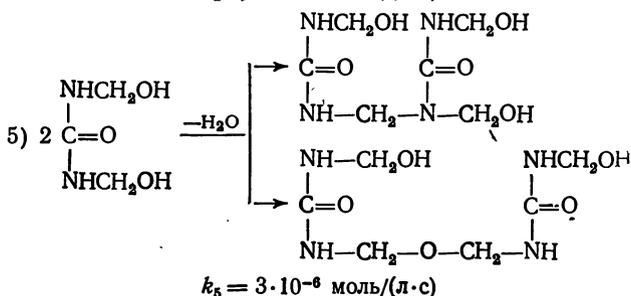
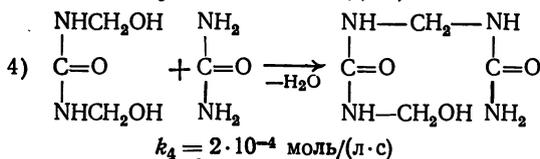
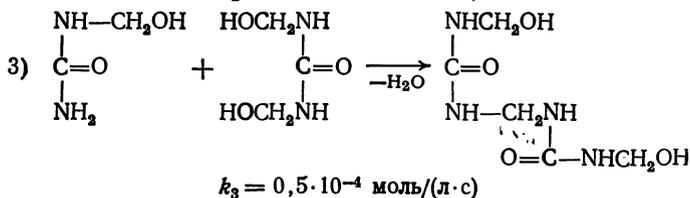
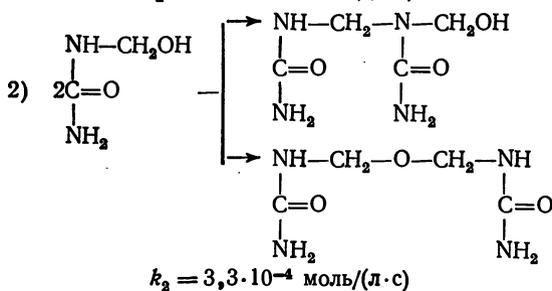
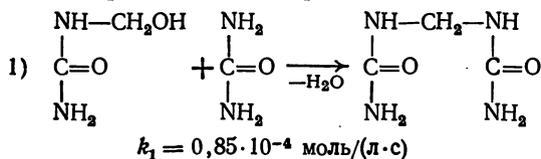


и окисления формальдегида



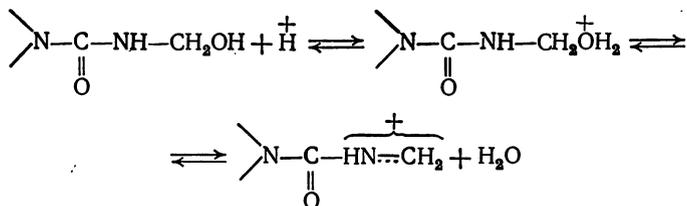
Растворимые в воде карбаминоформальдегидные олигомеры образуются при нагревании водных слабокислых (рН 4,5–6,0) растворов моно- и дигидроксиметилкарбамидов. Моногидроксиметилкарбамид обладает большей реакционной способностью, тогда как дигидроксиметилкарбамид является значительно более стойким соединением и его молекулы реагируют друг с другом крайне медленно.

Механизм образования олигомеров сложен и недостаточно изучен. На первой стадии (температура 35 °С, рН ≈ 4) реакция может протекать в различных направлениях:

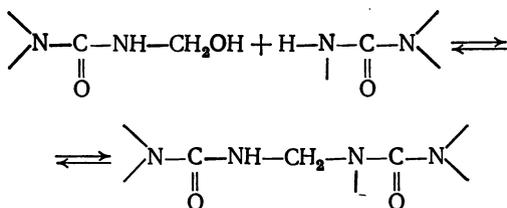


Сравнение констант скоростей реакции убедительно показывает, что реакционная способность гидроксиметильных групп в дигидроксиметилкарбамиде значительно ниже, чем в моногидроксиметилкарбамиде.

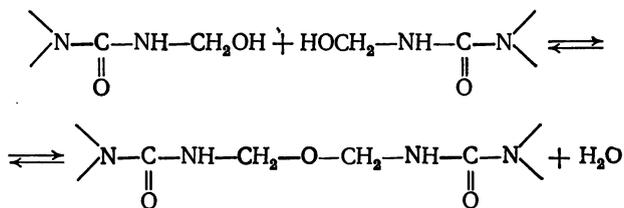
Конденсация гидроксиметильных групп ускоряется в кислой среде:



В результате взаимодействия образующихся amino- и имино-групп с гидроксиметильными группами в молекуле олигомера появляются метиленовые мостики:



Кроме того, при реакции гидроксиметильных групп между собой в молекуле олигомера образуются диметиленэфирные мостики:



При $\text{pH} < 4$ преимущественно протекает формирование структур с метиленовыми, а в интервале $\text{pH} = 4-7$ — с диметиленэфирными группами. Скорость процесса зависит от соотношения реагирующих веществ. При увеличении мольной доли формальдегида скорость реакции снижается, так как при этом возрастает количество гидроксиметильных производных карбамида (моно- и дигидроксиметилкарбамида), которые реагируют мед-

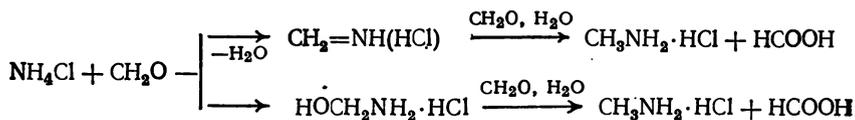
леннее, чем карбамид. Схема тримеризации метиленкарбамида, образующегося на первой стадии, не подтверждается экспериментальными данными.

Дальнейшее взаимодействие гидроксиметильных производных с карбамидом и друг с другом сопровождается образованием линейных олигомерных продуктов с небольшим количеством разветвлений (вследствие реакции иминных и гидроксиметильных групп, которая протекает, несмотря на низкую реакционную способность NH-групп по сравнению с NH₂-группами, за счет увеличения концентрации иминных групп) при степени поликонденсации 7—8. Особенности реакций карбамида с формальдегидом обуславливают необходимость проведения технологического процесса синтеза карбамидных олигомеров на начальной стадии в нейтральной или слабощелочной среде, для того чтобы избежать образования метиленкарбамида и обеспечить получение гидроксиметильных производных, которые в слабокислой среде превращаются в олигомеры. В слабокислой среде не происходит быстрого нарастания вязкости и преждевременного гелеобразования, особенно на стадии сушки.

Поскольку строение образующихся продуктов зависит от рН среды, который в ходе процесса поликонденсации уменьшается, очень важным является контроль и регулирование этого показателя. Для регулирования рН используют буферные вещества (ацетат натрия, смесь лимонной кислоты и ацетата натрия, карбонат аммония и др.) и уротропин. Предполагается, что уротропин образует с муравьиной кислотой буферные соли, регулирующие рН среды. При нагревании эти соли разрушаются, вследствие чего устанавливается тот рН среды, который был до введения уротропина. Обычно процесс конденсации карбамида с формальдегидом проводят в водных средах, что препятствует дегидратации гидроксиметилкарбамидов и тем самым предотвращает получение метиленкарбамидов.

Отверждение олигомеров. Скорость процесса отверждения карбамидоформальдегидных олигомеров с повышением температуры и в присутствии кислотных катализаторов увеличивается. Однако полимеры, полученные отверждением олигомеров при низких температурах даже в присутствии больших количеств катализатора, имеют относительно низкую водостойкость, что связано с образованием редкой трехмерной сетки. Более высокие результаты достигаются при отверждении карбамидоформальдегидных олигомеров при 130—140 °С. В качестве отвердителей используют как органические (щавелевую и фталевую), так и неорганические (фосфорная) кислоты. Сильные неорганические кислоты, например соляная, снижают жизнеспособность (время, в течение которого олигомер можно переработать) карбамидных олигомеров. Поэтому часто в качестве отвердителей используют соли, которые в условиях переработки разлагаются с выделением кислот. Наиболее важными катализаторами этой группы являются аммониевые соли сильных и средних кислот. Эти ка-

тализаторы реагируют со свободным формальдегидом, всегда присутствующим в олигомере, по схеме:



Кислотность среды после ввода в водный раствор олигомера хлорида аммония (реже применяют фосфат аммония) начинает увеличиваться уже при комнатной температуре. Однако полимеры, полученные даже в оптимальном режиме отверждения (120—140 °С, катализатор), частично разлагаются под действием горячей воды или водных растворов. Это свидетельствует о малой концентрации узлов в трехмерной сетке. Об этом же говорит низкое значение коксового числа (14—21) карбамидных полимеров и их быстрая термическая деструкция.

Производство карбамидоформальдегидных олигомеров

Для технических целей используют главным образом водоземulsionные олигомеры. Это объясняется тем, что карбамидоформальдегидные олигомеры очень трудно высушиваются и вследствие высокой гидрофильности легко набирают влагу, поэтому их следует хранить в герметичной таре (например, молочных бидонах). Вот почему объем производства олигомеров в сухом порошкообразном виде ограничен, хотя такие продукты имеют ряд преимуществ перед растворами: они дольше хранятся (до 2 лет вместо 2—4 мес; для водных растворов), легко транспортируются, при производстве композиционных материалов на их основе отпадает необходимость в стадии сушки материала. Сухие карбамидоформальдегидные олигомеры получают в ограниченном количестве путем центробежного или пневматического распыления жидкого олигомера и сушки его в потоке горячего воздуха или перегретого пара.

Первая стадия производства композиционных материалов — получение олигомеров — проводится периодическим или непрерывным способом по одно- и многоаппаратной схеме. Один из вариантов процесса представлен на рис. XII.1.

Формалин в виде водного раствора (концентрация около 37%) через фильтры поступает в емкость 1, в которой с помощью аммиачной воды его рН доводится до 7,8—8,5. Нейтрализованный раствор из емкости 1 дозирующим насосом подают в смеситель 2, куда через шнековый дозатор 3 непрерывно поступает карбамид с таким расчетом, чтобы молярное соотношение карбамид : формальдегид составляло 1 : 1,9—2,0. Поскольку карбамид — сла-

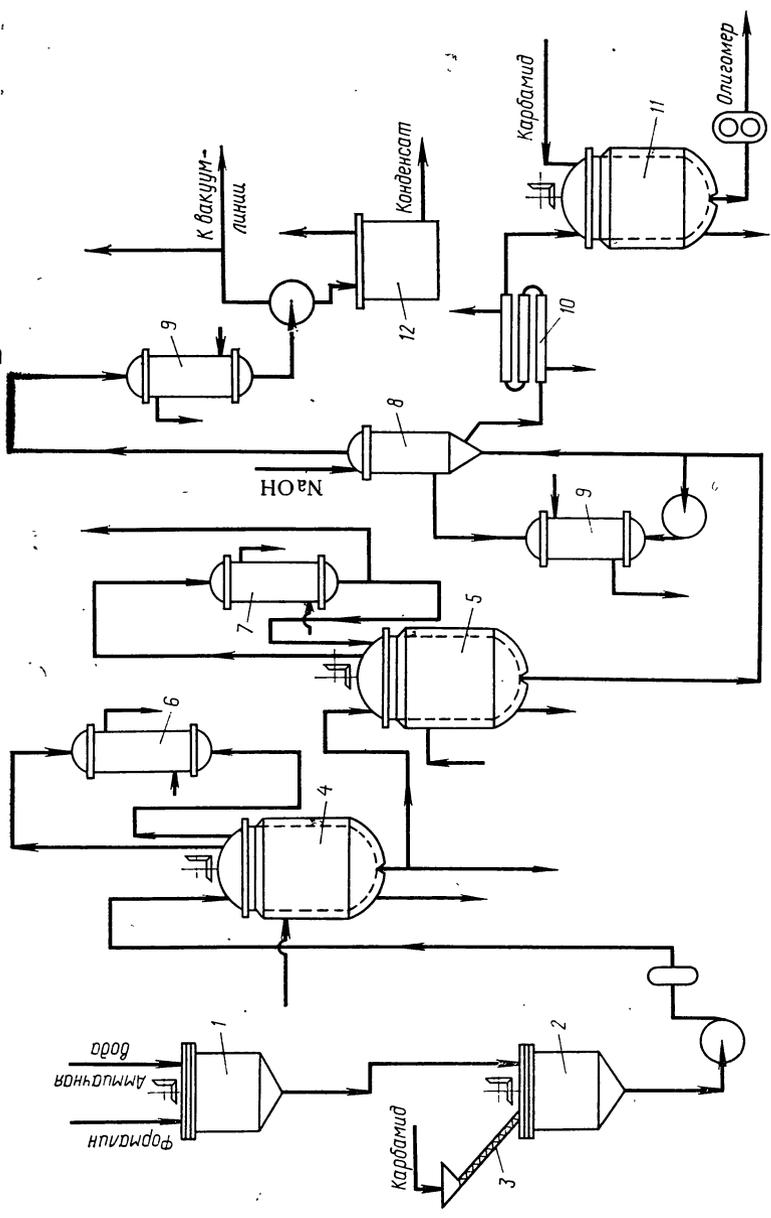


Рис. XIII.1. Схема производства карбамидоформальдегидных олигомеров непрерывным способом:

1 — нейтрализатор; 2 — смеситель; 3 — шнековый дозатор; 4, 5, 11 — реакторы; 6, 7, 9, 10 — холодильники; 8 — выпарной аппарат; 12 — сборник конденсата.

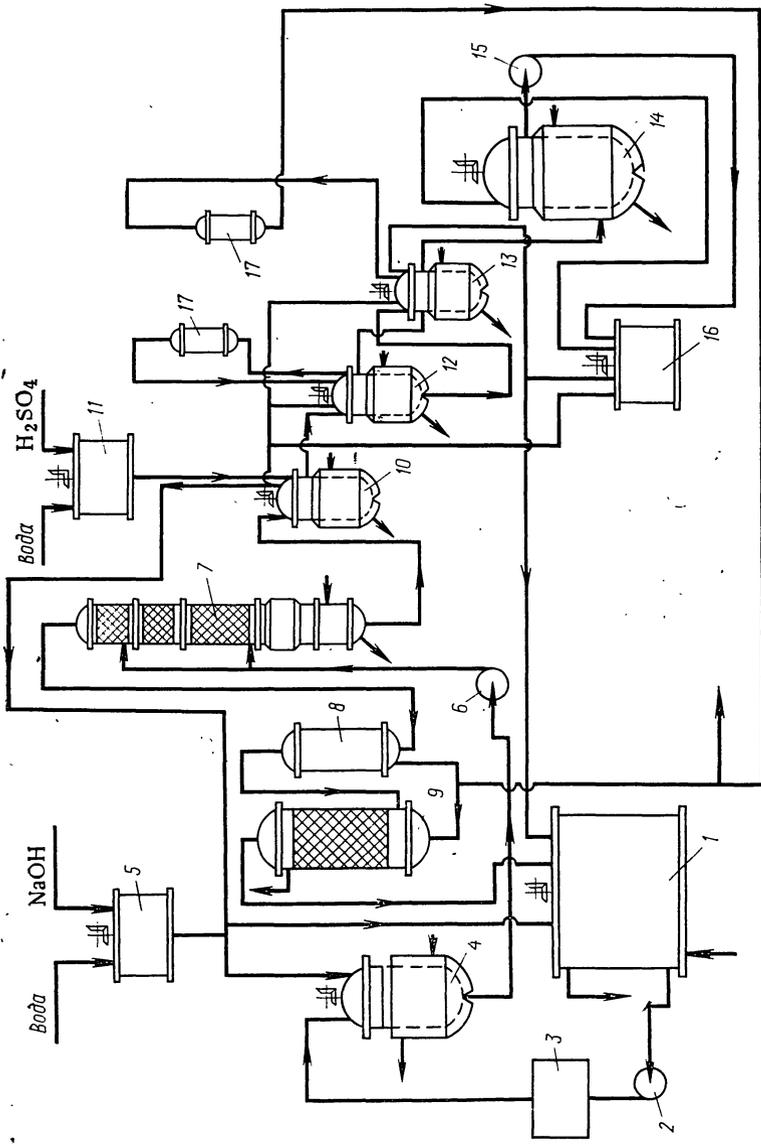


Рис. XIII.2. Схема производства карбамидоформальдегидных олигомеров газожидким методом:

1 — емкость для карбамида; 2, 6, 15 — насосы; 3 — фильтр; 4 — смеситель; 5 — емкость для раствора щелочи; 7 — колонна синтеза; 8 — гидрозатвор; 9 — скруббер; 10, 12, 13, 14 — реакторы; 11 — емкость для кислоты; 16 — стандартизатор.

бое основание, после его загрузки рН увеличивается до 9,0—9,2. Готовая смесь поступает в последовательно расположенные реакторы 4 и 5, в которых при 94—98 °С, слабом вакууме, перемешивании и включенных обратных холодильниках 6 и 7 протекает процесс поликонденсации (до рН=5,5—5,0 в первом реакторе и 4,9—4,5 — во втором). Общая продолжительность пребывания массы в двух реакторах равна 35—40 мин. Конденсационный раствор поступает в выпарной аппарат 8, в котором его нейтрализуют 2%-ным раствором щелочи до рН=7,5—8,5. После выпарного аппарата, снабженного прямым холодильником 9, раствор олигомера с содержанием сухих веществ 60—64% через систему холодильников 10, где он охлаждается до 60—70 °С, поступает в реактор 11, в котором при 55—65 °С в течение 3 мин проводится дополнительная конденсация с карбамидом с целью снижения содержания несвязанного формальдегида в готовом продукте. После реактора 11 олигомер охлаждается до 25—30 °С и поступает в стандартизатор, из которого направляется на склад готовой продукции. Конденсат из сборника 12 поступает на ректификацию с целью извлечения из него метанола и формальдегида. На всех стадиях процесса контроль и регулирование осуществляются с помощью автоматической системы управления (АСУП).

Следует отметить, что описанная схема процесса получения карбамидоформальдегидных олигомеров непрерывно совершенствуется. Так, разработана схема, предусматривающая использование растворов формальдегида с концентрацией до 60%. В этом случае отпадает необходимость концентрирования, утилизации и обезвреживания конденсата, что упрощает и удешевляет процесс. Другой модификацией процесса производства карбамидоформальдегидных олигомеров является их синтез с применением не формалина, а контактных газов, полученных при каталитическом окислении метанола. Схема такого процесса приведена на рис. XIII.2

Из емкости 1 в смеситель 4 с помощью насоса 2 через фильтр 3 подается 55—60%-ный водный раствор карбамида. Туда же из емкости 5 поступает 5—8%-ный раствор щелочи (рН в смесителе должен поддерживаться равным 10—13). Из смесителя, нагретого до 40—45 °С, щелочной раствор карбамида подается с помощью насоса 6 в колонну 7, в которой осуществляется синтез гидроксиметилкарбамида. Раствор поступает либо сверху, либо снизу колонны, заполненной полипропиленовыми кольцами, контактные газы из отделения синтеза формальдегида вводят через гидрозатвор 8. Для окисления при 650—720 °С (катализатор — серебро на пемзе) используют смесь метанол: вода 70 : 30—80 : 20 (об.). В состав контактных газов кроме формальдегида входят H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , пары воды и метанол. Температура в колонне 80—92 °С, мольное соотношение карбамид : формальдегид составляет 1 : 1,65 и рН на входе равен 10—13 и на выходе (внизу колонны) равен 6,5—7,5. Поскольку реакция формальдегида с карбамидом экзотермична, нижняя царга трехцарговой колонны может охлаждаться. Масса, образующаяся в колонне, в виде раствора, содержащего 2,5—5,5% (об.) несвязанного формальдегида и примерно 35% гидроксиметилкарбамида (по сухому веществу) с показателем рефракции 1,440—1,462, поступает в реактор 10. Паро-газовая смесь состоящая из паров воды, метанола, инертных газов и формальдегида, из колонны 7 поступает последовательно в холодильник 8 и скруббер 9, где конденсируются формальдегид, метанол и вода, а инертные газы выбрасываются в атмосферу. В реактор 10 из емкости 11 подают 1,2—1,8%-ный раствор H_2SO_4 для установления рН=4,5—5,8. Из реактора 10, охлаждаемого водой для поддержания температуры 80—100 °С, масса поступает в реактор 12 (в котором также поддерживается температура 80—100 °С) и затем в реактор

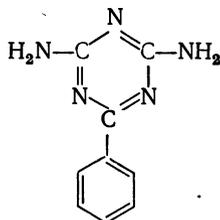
13. В реактор 13 для связывания свободного формальдегида можно загружать карбамид и щелочь (из емкости 5) для установления pH=7—8. В реакторе 13 из олигомера частично отгоняется вода. Из реактора 13 олигомер поступает в реактор 14, оборудованный змеевиком и рубашкой, где масса охлаждается до 50—60 °С. Из реактора 14 олигомер насосом 15 подается в стандартизатор 16, в который также добавляют сухой карбамид для доведения содержания несвязанного формальдегида до требуемого значения. Сюда же для стабилизации готового олигомера поступает аммиачная вода. Конденсат из реактора 13, содержащий до 18% метанола и 6% формальдегида, подвергают ректификации, а кубовый остаток используют для приготовления растворов карбамида с целью предотвращения сброса вредных веществ в водоемы.

Свойства олигомеров марок КФ-МГ и КФ-Ж приведены ниже:

	КФ-МГ	КФ-Ж
Массовая доля сухого остатка, %	64—68	65—69
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1260—1280	1270—1280
Содержание свободного формальдегида, % (масс.)	н. б. 0,3	н. б. 1,0
Время отверждения при 100 °С, ч	35—55	45—70
Прочность при скальвании по клеевому слою фанеры после выдерживания образцов в воде в течение 24 ч, МПа	1,6	1,5
Прочность при растяжении (отвержденных образцов при 100 °С), МПа	40—60	45—65
Область применения	Производство древесно-стружечных плит и фанеры	Производство фанеры, мебели, столярно-строительных изделий

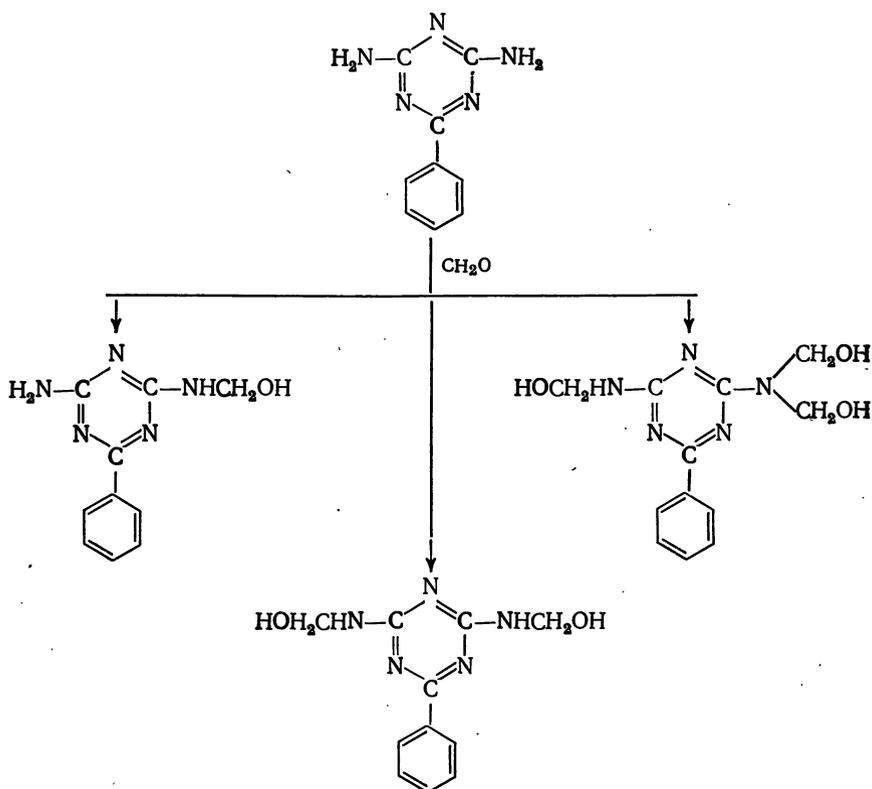
Карбамидоформальдегидные полимеры бесцветны, имеют достаточно высокую механическую прочность, но низкую водостойкость. Для повышения водостойкости, гидрофобности и адгезии полимеров, для придания им растворимости в органических растворителях, а также с целью улучшения их совместимости с другими компонентами карбамидоформальдегидные олигомеры обычно модифицируют.

Одним из путей модификации карбамидных олигомеров, позволяющих существенно улучшить физико-механические показатели отвержденных продуктов и особенно их водостойкость, является совместная конденсация карбамида и бензгуанамина (2,4-диамино-6-фенил-1,3,5-триазина)



с формальдегидом. При проведении реакции в щелочной среде

образуется смесь гидроксиметильных производных бензгуанамина



Поскольку энергия активации реакции образования гидроксиметильных производных бензгуанамина (74,5 кДж) выше, чем карбамида, сначала в водный раствор формальдегида с рН=7,5—8,0 при 70—75 °С вводят бензгуанамин (оптимальное соотношение формальдегид:бензгуанамин примерно 1:20) и после его растворения, в ходе которого протекает поликонденсация, загружают карбамид с таким расчетом, чтобы молярное соотношение суммы аминов к формальдегиду составило 1:1,4. Одновременно в реактор вводят воду, нагретую до 30—40 °С, для разбавления конденсационного раствора до концентрации 55%. При загрузке карбамида температура должна быть не ниже 65 °С во избежание выпадения из раствора гидроксиметильных соединений. За счет теплоты экзотермической реакции масса нагревается до 70—75 °С. Ход процесса контролируют по изменению значения водного числа. Готовый раствор, срок хранения которого не превышает 10 ч, поступает на изготовление композиций с сульфитной целлюлозой по обычной технологии.

Для этерификации используют одноатомные и многоатомные спирты. Олигомеры, этерифицированные метиловым, этиловым и пропиловым спиртами, растворяются как в спиртах, так и в воде. Начиная с бутилового спирта, получаются олигомеры, нерастворимые в воде, но растворимые в спиртах, ацетоне и хлорированных углеводородах. Поэтому из одноатомных спиртов применяется наиболее доступный бутиловый спирт, а в последнее время и октиловый.

Модификация осуществляется путем переэтерификации эфиров низших спиртов высшими:



При модификации продуктов нагреванием эфиров гидроксиметилкарбамида они получаются с невысокими выходами (до 60%). Более высокий выход достигается при поликонденсации карбамида с формальдегидом при мольном соотношении 1:2 в присутствии 10-кратного количества бутилового спирта (от массы карбамида). Процесс протекает при температуре кипения смеси; из сферы реакции непрерывно выделяются пары воды и спирта (бутиловый спирт образует азеотропные смеси с водой). После конденсации дистиллят, состоящий из воды и бутилового спирта, поступает в отстойник, из которого бутиловый спирт непрерывно возвращается в сферу реакции. По мере удаления воды из реакционного аппарата температура смеси непрерывно повышается и по достижении 117,5°C (температура кипения бутилового спирта) начинается отгонка спирта. Процесс заканчивается при получении 60—70%-ного раствора олигомера в бутиловом спирте. Иногда для предотвращения образования аморфных неплавких и нерастворимых продуктов в ходе поликонденсации добавляют небольшое количество гексаметилентетрамина в качестве регулятора рН среды.

На основе таких олигомеров готовят лак, совмещая олигомер с полиэфиром. В качестве отвердителя используют фталевый ангидрид, который вводят либо непосредственно перед использованием лака, либо в процессе поликонденсации одновременно с раствором карбамида.

Карбамидоформальдегидные олигомеры, модифицированные бутиловым спиртом, хорошо совмещаются с различными полимерами, образуя высококачественные лаковые покрытия. Такие олигомеры используют для получения лаков горячей и воздушной сушки. Отвердителями для них служат обычно органические кислоты (фталевая, малеиновая) или их ангидриды. Лаки применяют для пропитки бумаги, ткани (например, тканей, предназначенных для изготовления столовой клеенки).

Олигомеры, модифицированные бутиловым спиртом, используют также в качестве пленкообразующих электроизоляционных лаков (при изготовлении кабеля) и цветных эмалей. Черные эмали применяют для окраски пишущих и счетных машин,

белые — для окраски бытовых холодильников, медицинского и торгового оборудования, синие и зеленые — для окраски деталей в машиностроении.

Особенно важными в техническом отношении являются олигомеры, модифицированные многоатомными спиртами. Чаще всего для этих целей используют гликоли — этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоль. Такие модифицированные продукты отличаются повышенной адгезией. Поэтому их широко используют в производстве клеев и связующих, например для литейных стержней. Для склеивания древесины применяют клей следующей рецептуры (в масс. ч.):

Карбамид	100
Формальдегид (в пересчете на 100%-ный)	100
Диэтиленгликоль	36
(или триэтиленгликоль)	29
(или этиленгликоль)	50

Карбамидоформальдегидные олигомеры, модифицированные фуриловым спиртом, отверждаемые на воздухе, изготавливают по обычной периодической схеме. Сначала загружают формалин, затем $\frac{1}{3}$ рассчитанного количества карбамида и после его растворения — фуриловый спирт. Смесь перемешивают 20—30 мин и измеряют рН. Если рН, который должен быть в пределах 5,6—6,0, ниже нормы, то вводят 20%-ный раствор щелочи. Раствор нагревают до 30—40 °С и за счет тепла экзотермической реакции температура повышается до 50 °С. В этих условиях раствор выдерживают 30 мин, после чего вводят еще $\frac{1}{3}$ карбамида. Температуру повышают до 60—70 °С и за счет тепла экзотермической реакции масса нагревается до кипения (температура 95—100 °С). В этих условиях массу выдерживают еще 3 ч. Затем ее охлаждают до 60—65 °С, загружают оставшуюся часть карбамида и при перемешивании продолжают нагревание в течение 1 ч. По истечении этого времени раствор охлаждают и нейтрализуют аммиачной водой. Сушку проводят в том же реакторе при 40—70 °С и остаточном давлении 53—65 кПа до вязкости 20—30 с по ВЗ-4, после чего раствор охлаждают до 25—30 °С. Мольное соотношение карбамид: формальдегид равно 1—1,75:3,0; количество фурилового спирта составляет 15—50% от общей массы раствора.

Карбамидоформальдегидные олигомеры, модифицированные фуриловым спиртом, используют при изготовлении литейных стержней для алюминиевого и чугунного литья. Олигомеры имеют низкую вязкость, легко распределяются в песке, обеспечивая необходимую прочность и термостойкость отвержденных стержней. В производстве клеев и связующих для слоистых пластиков, к которым не предъявляется высоких требований в отношении водостойкости, применяют карбамидоформальдегидные олигомеры, модифицированные поливинилацетатной эмульсией.

Путем модификации снижают хрупкость клеевого шва и повышают его прочность.

Поливинилацетатную эмульсию либо добавляют в готовый олигомер, либо проводят поликонденсацию карбамида с формальдегидом в щелочной среде и вводят эмульсию для завершения процесса в кислой среде. Мольное соотношение карбамид : формальдегид составляет 1 : 1,5—2,0. При увеличении мольной доли формальдегида в исходной смеси возрастает содержание свободного формальдегида в готовом олигомере в повышается продолжительность отверждения.

Композиционные материалы на основе карбаминоформальдегидных олигомеров

Большую часть карбаминоформальдегидных олигомеров используют в производстве мебели, фанеры и древесноволокнистых или древесно-стружечных плит.

Эти материалы обладают относительно невысокой механической прочностью, но имеют низкую стоимость и с успехом могут использоваться в качестве заменителя древесины.

Слоистые пластики

Технологический процесс получения древесностружечных плит состоит в следующем. Высушенные стружки (можно использовать низкокачественную древесину: кору, сучья, вершины деревьев) с влажностью 7—8% опрыскивают в смесителях (под давлением 2—3 МПа) 50—70%-ным раствором карбамино- или фенолоформальдегидных олигомеров: масса связующего в пересчете на сухой олигомер составляет 6—12% от массы стружек. Пропитанную стружечную смесь разравнивают и уплотняют под прессом без нагревания при давлении 2,0—3,0 МПа, а затем прессуют при 100—175 °С и давлении 0,3—7,0 МПа в зависимости от требуемой кажущейся плотности. Продолжительность выдержки зависит от толщины плит и колеблется в пределах 12—45 мин. В качестве облицовочного материала применяют декоративную фанеру — слоистый пластик из листов березового шпона, пропитанного водорастворимым фенолоформальдегидным олигомером. Шпон покрывают с одной стороны декоративной бумагой, пропитанной карбамино- или карбамино-меламиноформальдегидным олигомером. Декоративную фанеру изготавливают прессованием пропитанной бумаги и шпона при 140 °С и давлении 5,0—6,0 МПа. В качестве текстурного слоя в древесностружечных плитах используют обои или бумагу со специальным рисунком.

Древесноволокнистые и древесностружечные плиты применяют как конструкционный материал в строительстве при изго-

товлении перегородок, дверей, облицовке стен, потолков, настила полов и т. д. Особенно широко такие плиты используют при изготовлении мебели.

Светостойкость и способность окрашиваться в яркие тона, а также низкая стоимость обеспечивают широкое применение карбамидоформальдегидных олигомеров в производстве слоистых пластиков, особенно декоративных. Для пропитки используют главным образом водную эмульсию олигомера. Для внутренних слоев декоративных слоистых пластиков применяют пропиточную бумагу из небеленой или полубеленой сульфатной целлюлозы, а для облицовочных слоев — кроющую бумагу из сульфитной беленой целлюлозы. Во избежание коробления, связанного с высокой гигроскопичностью карбамидоформальдегидных олигомеров, бумагу для внутренних слоев пропитывают фенолоформальдегидными олигомерами. Для верхнего декоративного слоя используется пропитанная карбамидоформальдегидная олигомерами текстурная бумага — белая, цветная, однотонная или с узором, которая может имитировать любые породы древесины, камня.

Технология производства декоративных слоистых пластиков мало отличается от технологии изготовления гетинаксов.

По механической прочности слоистые пластики на основе карбамидоформальдегидных олигомеров не уступают пластикам на фенолоформальдегидном связующем. Химическая стойкость, водо- и теплостойкость их значительно ниже, чем слоистых пластиков на основе фенолоформальдегидных олигомеров.

Декоративные слоистые пластики применяют для облицовки мебели, предназначенной для столовых, кафе, закусочных, для отделки стен общественных зданий, метро, железнодорожных вагонов и кают теплоходов. Такие пластики хорошо моются теплой водой с мылом. Они стойки к действию растворителей.

Пресс-порошки

Пресс-порошки на основе карбамидоформальдегидных олигомеров изготавливают водоземulsionным и суховальцевым способами. Наибольшее распространение получил водоземulsionный способ, при котором вырабатывается однородная и стандартная продукция. Кроме того, производство безводных карбамидоформальдегидных олигомеров довольно сложно. Пресс-порошки на основе карбамидоформальдегидных олигомеров получили название *аминопластов*.

Обычно порошки изготавливают в том же цехе, в котором получают олигомеры, так как растворы карбамидоформальдегидных олигомеров нестабильны при хранении и транспортировании их нецелесообразно. Технологический процесс производства аминопластов состоит из стадий получения водоземulsion-

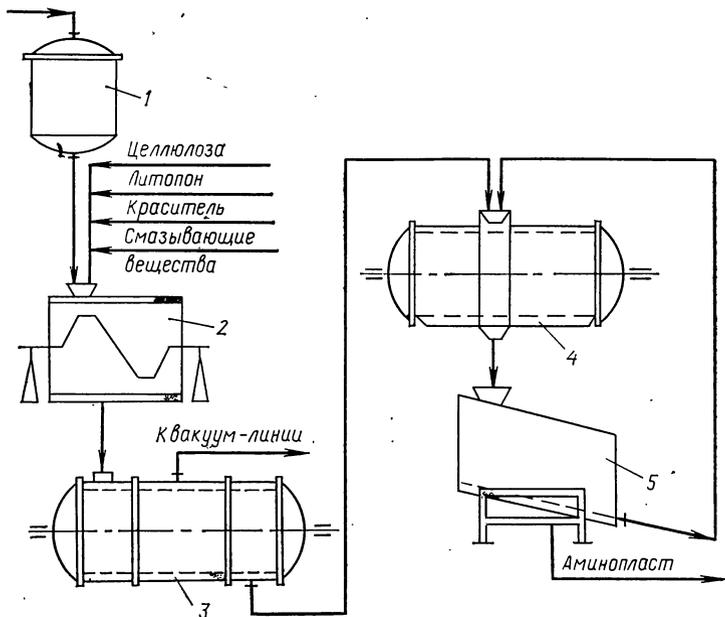


Рис. XIII.3. Схема производства аминопласта:

1 — емкость для олигомеров; 2 — лопастной смеситель; 3 — вакуум-сушилка (грибковая); 4 — шаровая мельница; 5 — сито.

ных олигомеров, смешения компонентов, сушки композиции, измельчения, прессования и стандартизации пресс-порошка.

Технологическая схема получения аминопластов приведена на рис. XIII.3.

Готовый олигомер из емкости 1 поступает в смеситель 2, в который вводят также краситель (в виде пасты или порошка) и наполнитель. В качестве наполнителя используют сульфитную целлюлозу, обеспечивающую возможность окраски композиции в светлые тона. В том случае, если композицию используют для изготовления непрозрачных изделий, в ее состав добавляют литопан; без литопана получают массу для полупрозрачных (просвечивающих) изделий.

Компоненты смешивают при температуре 30—45 °С, причем для лучшей пропитки наполнителя направление вращения лопастей смесителя периодически меняют. В процессе смешения протекает дальнейшая поликонденсация, сопровождающаяся снижением содержания свободного формальдегида и увеличением средней молекулярной массы олигомера. Из смесителя масса под вакуумом поступает на ленточную или гребковую вакуум-сушилку 3. Остаточное давление в гребковых сушилках около 78 кПа, температура выходящих газов в начале сушки 40—55 °С, в конце — не выше 85 °С. В ленточных сушилках масса высушивается при 130—160 °С и остаточным давлением 60—80 кПа. Процесс контролируется по изменению текучести массы, которая в конце сушки должна составлять 0,06—0,16 м. В ходе сушки поликонденсация олигомера продолжается. По окончании сушки масса охлаждается до 30 °С и поступает на измельчение в шаровую мельницу 4, в которую при сухом способе крашения вводят краситель. Из бункера мельницы порошок подается на сито 5, после которого отсев поступает на повторный помол. Иногда готовый продукт гранулируют.

Физико-механические показатели изделий из аминокластов приведены ниже:

Удельный объем, м ³ /кг	2500—3000
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	35—50
при сжатии	120—150
при статическом изгибе	60—90
Ударная вязкость, кДж/м ²	5—6
Твердость по Бринеллю, МПа	3,0—3,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не менее	100
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,03—0,1
Удельное электрическое сопротивление	
поверхностное, Ом	10 ¹⁰ —10 ¹¹
объемное, Ом·м	10 ¹³ —10 ¹⁴
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	5—7
Электрическая прочность, кВ/м	10000—15000
Водопоглощение, %	1,0—1,5
Усадка (расчетная), %, не более	0,8

Карбамидоформальдегидные олигомеры отверждаются медленнее фенолоформальдегидных, вследствие чего снижается производительность труда при переработке их в изделия.

Аминокласты широко используются для изготовления самых разнообразных изделий бытового и декоративного назначения — детских игрушек, галантерейных и канцелярских товаров, посуды, бритвенных приборов. Аминокласты, содержащие фосфоресцирующие красители, используют для изготовления электроарматуры, сигнальных кнопок и т. д.

Пенопласт мипора

На основе водоземulsionных карбамидоформальдегидных олигомеров выпускают пенопласт мипору. Готовый водоземulsionный олигомер в пеновзбивателе, представляющем цилиндрический аппарат с вертикальной многолопастной мешалкой, смешивают с пенообразующим раствором следующего состава (в масс. ч.):

Контакт Петрова (натриевые соли нефтяных сульфокислот, пенообразователь)	33,3
Фосфорная кислота (антипирен, способствует образованию пены)	25,3
Резорцин (стабилизатор пены)	2,9
Вода (разбавитель контакта)	7

Контакт Петрова нейтрализуют щелочью, упаривают в вакууме до плотности 1200—1220 кг/м³, и полученную массу разбавляют водой и щавелевой кислотой до плотности 1016—1022 кг/м³. Плотность пенопласта регулируют воздухом, подавая его под давлением в пеновзбиватель. Для придания пене негорючести в нижнюю часть аппарата вводят однозамещенный фосфат аммония NH₄H₂PO₄. Готовую массу из пеновзбивателя разливают в формы, установленные на вагонетках, в которых

процесс отверждения протекает 4—5 ч при комнатной температуре, первые сутки при 30—40°C, вторые — при 40—50°C и третьи — при 50°C. Такой режим предотвращает растрескивание пены за счет больших внутренних напряжений, возникающих вследствие усадки полимера в процессе его отверждения. Мипора характеризуется следующими физико-механическими показателями:

Кажущаяся плотность, кг/м ³ , не более	20
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	0,025—0,050
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	
в блоке (от —12 до 21°C)	0,022—0,024
измельченная (от —12 до 37°C)	0,019—0,022
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	13,8
Проницаемость для водяных паров, кг/(м ² ·сут)	0,460
Водопоглощение*, кг, не более	
за 1 сут	0,008
за 10 сут	0,013

* Для образца размером 0,07×0,07×0,05 м.

Коэффициент теплопроводности мипоры очень близок к коэффициенту теплопроводности воздуха. Она в 10 раз легче пробки. Однозамещенный фосфат аммония придает мипоре стойкость к горению при 220°C (она обугливается, но не загорается). Для снижения хрупкости готового продукта в качестве модифицирующей добавки в состав олигомера вводят до 20% глицерина от массы карбамида.

Благодаря замкнутому строению ячеек, заполненных воздухом, мипора является ценным теплоизоляционным материалом, применяемым в различных транспортных средствах. Она используется для изоляции холодильных установок, хранилищ и сосудов для жидких газов, для заполнения пустотелых стен и т. д. Мипора обладает также хорошими звукоизоляционными свойствами, она с успехом используется для улучшения акустики помещений (театры, радиостудии, жилые здания). Кроме того, мипора имеет самую низкую стоимость.

Недостатками мипоры является большая хрупкость (несмотря на добавку глицерина) и сравнительно низкая водостойкость, в связи с чем ее приходится защищать водонепроницаемой оболочкой.

Крепители для литейного производства

Карбамидоформальдегидные олигомеры применяют в литейном производстве в качестве крепителей формовочной земли.

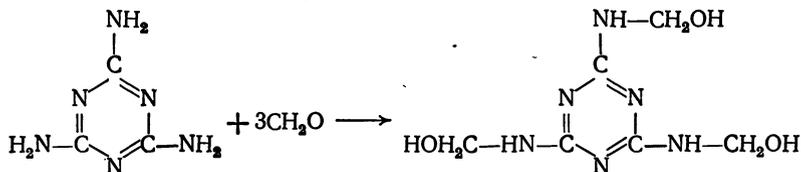
При получении литейных стержней формовочный песок смешивают с 0,5—1% крахмала (для придания прочности влажному песку) и с раствором олигомера. Содержание сухого вещества в олигомере составляет 1—1,5% от массы песка. В опоках с помощью шаблонов из композиции после перемешивания го-

товят стержни, которые потом отверждают при 160—220 °С. Прочность таких стержней при растяжении составляет 1,5 МПа, а при изгибе 2,6 МПа. Однако в последние годы для этих целей в качестве связующих используют карбамидные олигомеры, модифицированные фуриловым спиртом, которые повышают прочность изделий и в присутствии которых можно отверждать стержни при пониженных (вплоть до комнатных) температурах.

МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Взаимодействие меламина с формальдегидом протекает через промежуточную стадию образования кристаллических гидроксиметилмеламинов и олигомеров, которые при нагревании или на холоду в присутствии катализаторов (сульфат аммония, щавелевая кислота) превращаются в неплавкие и нерастворимые полимеры.

Характер образующихся начальных продуктов реакции в значительной степени зависит от соотношения исходных компонентов и температуры реакции. Присоединение первых трех молекул формальдегида с получением тригидроксиметилмеламина протекает с большой скоростью:



Последующие присоединения формальдегида с образованием пентагидроксиметилмеламина и гексагидроксиметилмеламина происходит лишь при большом избытке формальдегида и повышенных температурах. Так, пентагидроксиметилмеламин получается при мольном соотношении меламина: формальдегид, равном 1:8, гексагидроксиметилмеламин — при соотношении 1:12. Это объясняется тем, что реакция присоединения первых трех молекул формальдегида практически необратима и протекает с большой скоростью с выделением тепла. Присоединение последующих молекул формальдегида — обратимый процесс, протекающий с поглощением тепла. Константа равновесия реакции меламина с формальдегидом для мольного соотношения меламина: формальдегид = 1:6 при 60 °С равна 3,78. С повышением температуры она значительно снижается (при 80 °С константа равновесия $K=1,46$), что способствует получению гекса- и пентагидроксиметилмеламина вследствие возрастания скорости прямой и уменьшения скорости обратной реакции.

Температура существенно влияет не только на скорость присоединения формальдегида к меламину, но и на скорость растворения меламина. При комнатных температурах вплоть до 40 °С меламин плохо растворяется в воде, поэтому реакция с

90 °С. При этой температуре реакцию продолжают до значения водного числа 5—10, после чего охлаждают до 60 °С, вводят катализатор поликонденсации и отверждения — моноурейд фталевой кислоты, и после перемешивания раствор охлаждают.

Модифицированные меламиноформальдегидные полимеры и лакокрасочные материалы на их основе

Модифицированные меламиноформальдегидные олигомеры широко применяются в лакокрасочной промышленности. При модификации они приобретают растворимость в органических растворителях, способность совмещаться с различными пластификаторами, другими олигомерами и полимерами. Это особенно важно, поскольку лаковые пленки на основе меламиноформальдегидных олигомеров, в том числе и модифицированных, отличаются большей хрупкостью и плохой адгезией к различным материалам.

Меламиноформальдегидные олигомеры хорошо совмещаются с полиэфирами, иногда с добавкой карбаминоформальдегидных олигомеров. Лаки на основе таких совмещенных олигомеров, высыхающие при 80—110 °С, образуют твердые блестящие пленки, стойкие к действию влаги и химических реагентов (концентрированная соляная кислота, разбавленные щелочи). Пленки выдерживают нагревание до 260 °С без заметного изменения свойств.

Модифицированные меламиноформальдегидные олигомеры для лаков получают в две стадии. Сначала проводят конденсацию меламина с формальдегидом в щелочной среде для получения гидроксиметилмеламинов и предотвращения образования олигомеров. Такие гидроксиметилмеламины этерифицируют спиртом в кислой среде, при этом одновременно с этерификацией происходит поликонденсация по гидроксиметильным группам и образование олигомеров. Поскольку при этерификации часть гидроксиметильных групп связывается спиртом и, следовательно, уже не участвует в образовании олигомера, для модификации используют пента- и гексагидроксиметилмеламины. В большинстве случаев применяют пентагидроксиметилмеламин, так как гексагидроксиметилмеламин получается при большом избытке формальдегида, который может мешать дальнейшей реакции. Реакционная способность пентагидроксиметилмеламин несколько меньше, и его получают при меньшем избытке формальдегида. В качестве этерифицирующего агента можно использовать бутиловый, цетиловый спирты, гликоли, глицерин, маннит. Обычно применяется бутиловый спирт.

Получение модифицированных меламиноформальдегидных олигомеров аналогично получению модифицированных карбаминоформальдегидных продуктов. Соотношение исходных компонентов — формальдегида, меламина и бутилового спирта составляет 8:1:8. В качестве катализатора на второй стадии синте-

за используется фталевый ангидрид (3,5—4% от массы меламина).

Технологический процесс проводят следующим образом. В реактор загружают формалин, нейтрализуют его раствором щелочи, после чего при перемешивании вводят меламина и нагревают реакционную смесь до 80 °С. Первая стадия получения гидроксиметилмеламинов считается законченной после того, как прореагирует 60% формальдегида. Затем, не прекращая перемешивания, постепенно загружают бутиловый спирт с растворенным в нем фталевым ангидридом. Процесс ведут при 85—90 °С до тех пор, пока проба смеси, отобранной из реактора, не перестанет расслаиваться на два слоя — водный и олигомерный. Слой, содержащий олигомер, промывают теплой водой и сушат при остаточном давлении 0,05—0,10 МПа. На стадии сушки отгоняют воду и частично бутиловый спирт до получения раствора олигомера заданной вязкости. В такой раствор вводят либо пластификатор (например, касторовое масло), либо раствор полиэфира (например, раствор глифталевого олигомера в толуоле).

Изменяя соотношение меламиноформальдегидного и глифталевого олигомеров, можно в широких пределах изменять твердость, эластичность и адгезию пленок. Лаковые пленки с наиболее благоприятным сочетанием твердости и эластичности получают из смесей, содержащих 55—80% глифталевых олигомеров.

Лакокрасочные материалы на основе меламиноформальдегидных олигомеров широко применяют для окраски точных приборов, машин, механизмов, радиоаппаратуры. Для окраски холодильников применяют нежелтеющие белые эмали. При изготовлении автомобильных лаков используют способность модифицированных меламиноформальдегидных олигомеров совмещаться с нитратом целлюлозы.

Совместная конденсация меламина и бензгуанамина с формальдегидом позволяет улучшить водостойкость и санитарно-гигиенические свойства олигомеров, что допускает их применение для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. Для получения конденсационного раствора к формалину в несколько приемов добавляют триэтиламин до достижения $\text{pH} = 8,9\text{—}9,15$ после чего загружают бензгуанамин и массу нагревают до 75—80 °С. По достижении температуры помутнения 45—50 °С в реакцию вводят меламина и процесс продолжают при 80—95 °С до температуры помутнения пробы раствора 8—14 °С. После охлаждения до 50—60 °С раствор имеет температуру помутнения 16—20 °С. Полученный, таким образом продукт представляет собой в основном смесь гидроксиметильных производных меламина и бензгуанамина и может храниться не более 10 ч.

Важными в техническом отношении олигомерами являются продукты совместной конденсации меламина и карбамида или

карбамида и фенола с формальдегидом. Например, при взаимодействии карбамида и фенола с формальдегидом получают олигомер, используемый для изготовления литейных стержней и форм, отверждаемых при комнатных температурах. Процесс проводят по периодической схеме с двойным катализатором (оксид магния и щелочь). После достижения на стадии сушки вязкости по ВЗ-4, равной 120—140 с, массу охлаждают до 50 °С и добавляют карбамид. Через 30 мин в готовый олигомер в качестве стабилизирующей добавки вводят ацетон.

Продукт совместной конденсации меламина и карбамида с формальдегидом при мольном соотношении 1:1:5 используют в качестве связующего в производстве относительно дешевого водостойкого декоративного слоистого пластика.

Пластмассы на основе меламиноформальдегидных олигомеров

Меламиноформальдегидные олигомеры так же, как карбамидоформальдегидные, хорошо растворяются в воде, но не растворяются в органических растворителях. При необходимости их длительного хранения или транспортирования олигомеры высушивают и размолотый порошок растворяют непосредственно перед использованием. Водные растворы меламиноформальдегидных олигомеров применяют в производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит (главным образом продукты совме-

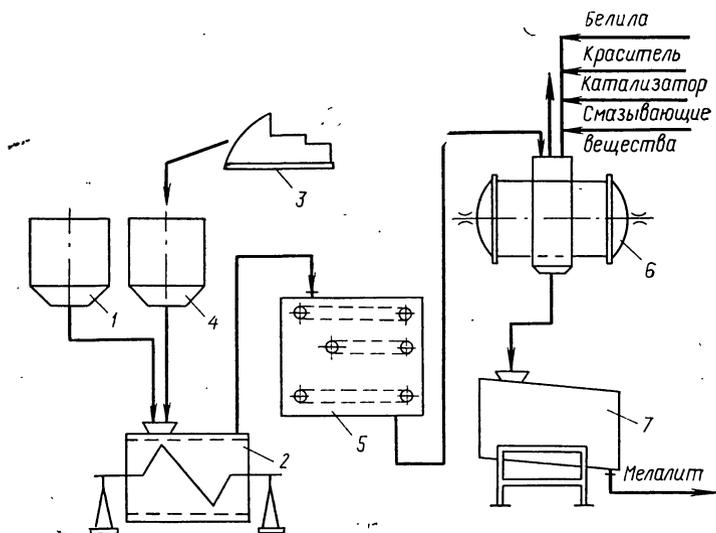


Рис. XIII.4. Схема производства аминопласта (мелалита) непрерывным способом:

1 — емкость для олигомеров; 2 — смеситель; 3 — измельчитель; 4 — дозатор; 5 — сушилка (ленточная); 6 — шаровая мельница; 7 — вибросито.

стной конденсации меламина и карбамида с формальдегидом), пресс-материалов с минеральными (асбест, слюда) и органическими (сульфитная целлюлоза) наполнителями, в производстве слоистых пластиков, бумаги и в лакокрасочной промышленности (модифицированные спиртами олигомеры и их композиции с другими олигомерами такими, как глифталы).

Пресс-материалы

Пресс-композиция на основе меламинаформальдегидных олигомеров называется аминопластом, или мелалитом. Технология его производства аналогична получению аминопластов на карбамидоформальдегидном связующем. Схема процесса получения мелалита непрерывным способом представлена на рис. XIII.4.

Раствор меламинаформальдегидного олигомера из емкости 1 подается в смеситель 2, куда из измельчителя 3 через дозатор 4 поступает наполнитель (сульфитная целлюлоза). Температура в смесителе поддерживается равной 80—90 °С. Из смесителя сырая масса по транспортеру поступает в ленточную сушилку 5, где сушится при температуре воздуха 150 °С. Общая продолжительность сушки составляет 1,5—2 ч. Высушенная композиция поступает в шаровую мельницу 6, в которую вводят все остальные компоненты рецептуры: белила, краситель, смазку, катализатор отверждения (фталевый ангидрид). Измельченный порошок поступает на вибросито 7 для отсева на фракции: первая — готовый продукт, вторая — продукт, возвращаемый на повторный помол.

Пресс-изделия из мелалита должны отвечать следующим требованиям:

Удельный объем, м ³ /кг, не более	3500
Прочность при статическом изгибе, МПа, не менее	60
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	5
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не менее	120
Текучесть по Рашигу, мм	80—180
Усадка расчетная, %, не более	0,8
Содержание влаги и летучих, %, не более	4,5

Изделия из аминопласта светостойки, способны окрашивать в яркие тона и выдерживать кипячение в воде без растрескивания. При применении модифицированных бензгуанамином олигомеров в смеситель вводят катализатор поликонденсации — моноуреид фталевой кислоты. Поэтому образование олигомера в этом случае происходит в смесителе и сушилке. К готовому пресс-порошку и изделиям из него предъявляются следующие требования:

Содержание влаги, %, не более	4,0
Текучесть по Рашигу, мм	80—180
Насыпная плотность, кг/м ³ , не менее	2500
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	5,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	130
Водопоглощение в холодной воде, %, не более	0,8
Количество формальдегида в уксусно-кислой вытяжке, мг/л, не более	1,0

В 1%-ном растворе серной кислоты изделие должно сохранять блеск, а кислота не должна окрашиваться.

Для получения изделий с высокими диэлектрическими характеристиками в качестве наполнителя используют линт, слюду и кварцевую муку. Температура в смесителе поддерживается равной 70—80 °С. После смешения для лучшей гомогенизации композицию вальцуют при 50—70 °С, а затем высушивают. Изделия из такого материала имеют следующие показатели:

Прочность при статическом изгибе, МПа, не менее	50
Ударная вязкость, кДж/м ²	5—6
Теплостойкость по Мартенсу, °С	130—150
Электрическая прочность, кВ/м, не менее	13000
Водопоглощение за 24 ч, %	0,07—0,09
Маслостойкость за 24 ч, %	0,0
Бензостойкость, %, не более	0,03

Отличительной особенностью изделий на основе меламиноформальдегидных полимеров является очень высокая дугостойкость, составляющая 62—64 с (при силе тока 6—6,5 мА и расстоянии между электродами 10 мм). Изделия из меламиноформальдегидных полимеров имеют также высокую теплостойкость.

Пресс-материал с высокими диэлектрическими показателями и повышенной механической прочностью получают на основе меламинокарбаминоформальдегидных олигомеров и наполнителя асбеста. Рецептура такой асбомассы (в масс. ч.) приведена ниже:

Меламинокарбаминоформальдегидный олигомер	49,1
Асбест	50,0
Олеиновая кислота	0,9

Подсушенную массу протягивают на вальцах без фрикции при зазоре между валками 1,5—2 мм, после чего окончательно высушивают при 55—65 °С до текучести по Рашигу не менее 90 мм и влажности 3—6%. Физико-механические показатели изделий из такого пресс-материала (асбомасса) приведены ниже:

Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа, не менее	45
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	10
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	150
Удельное электрическое сопротивление, не менее	
поверхностное, Ом	1·10 ⁸
объемное, Ом·м	1·10 ¹²
Электрическая прочность, кВ/м, не менее	2000
Дугостойкость при 10 мА, с, не менее	40
Текучесть по Рашигу, мм, не менее	90

Во влажной атмосфере диэлектрические показатели материала изменяются мало. Так, после 24 ч работы при 95%-ной относительной влажности удельное электрическое поверхностное сопротивление составляет не менее 10⁷ Ом.

Дугостойкие материалы с хорошими электроизоляционными свойствами получают на основе меламиноформальдегидных

олигомеров, модифицированных диэтаноломином, триэтаноломином, *n*-толуолсульфамидом. Модифицирующие добавки служат пластификаторами, улучшающими литьевые свойства материала. Фурфурол, применяемый в небольших количествах, также способствует увеличению текучести материала и повышению его теплостойкости.

Технология изготовления модифицированных меламиноформальдегидных олигомеров мало отличается от технологии изготовления олигомера для мелалита. По окончании поликонденсации (водное число 2—8) в олигомер вводят, например триэтаноламин. Поликонденсационный раствор перемешивают 5 мин при 80—90 °С, а затем упаривают при 60—80 °С и остаточном давлении не более 33 кПа. Количество воды, отогнанной при упаривании, может составлять 25—90% от общего количества воды, введенной в сферу реакции. После окончания упаривания олигомер сливают в смеситель, предварительно нагретый до 60—70 °С. Туда же загружают остальные компоненты в такой последовательности:

Торфовоск или стеарат каль-	Асбест хризотилковый . . .	38,6
ция 1—2	Тальк	38,6
Целлюлоза хлопковая		25,7

Компоненты перемешивают при 30—45 °С в течение 1 ч. Направление вращения лопастей мешалки периодически меняют. По окончании смешения массу подают на сушку. Продолжительность сушки при температуре не выше 90 °С составляет 3—4 ч. Высушенную массу вальцуют на бесфрикционных вальцах или на вальцах с фрикцией при температуре холостого вала 70—100 °С, температуре рабочего вала 90—135 °С и зазоре между вальцами 5—11 мм. Провальцованную массу дробят в молотковой дробилке, затем измельчают на мельнице тонкого помола. Изделия из этого материала имеют следующие показатели:

Плотность, кг/м ³	1600—1800
Прочность при статическом изгибе, МПа, не менее	50
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	4
Электрическая прочность, кВ/м, не менее	12000
Дугостойкость при силе тока 6 мА и расстоянии между электродами 5 мм, с, не менее	160
Водопоглощение, кг/м ² , не более	0,01
Маслостойкость, %, не более	0,3
Бензостойкость, %, не более	0,03

Асбонаполненные материалы используют для изготовления приборов зажигания, выключателей, деталей магнето, телефонов и т. д.

Слоистые пластики

Технология получения материалов на основе меламиноформальдегидных олигомеров и листовых наполнителей не отличается от технологии изготовления таких материалов из карбамидо-

формальдегидных олигомеров. Материал может быть окрашен в любые цвета, он не воспламеняется, отличается высокой водо-, свето- и теплостойкостью, легко поддается обработке.

Физико-механические показатели декоративного пластика с бумажным наполнителем (гетинакса) приведены ниже:

Плотность, кг/м ³ , не более	1400
Прочность при статическом изгибе, МПа, не менее	120
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	8
Твердость по Бринеллю, МПа, не менее	250
Водопоглощение за 24 ч, %, не более	2,7

Материал используется для отделки жилых и общественных помещений, в электротехнике. Для снижения стоимости в качестве связующего применяют меламинокарбаминоформальдегидные связующие. По свойствам такие пластики занимают промежуточное положение между материалами на основе меламина- и карбаминоформальдегидных олигомеров. При этом чем выше содержание меламина в продуктах поликонденсации, тем больше полученный олигомер по свойствам приближается к чистым меламиноформальдегидным олигомерам.

Обработка бумаги

Меламиноформальдегидные олигомеры используют для пропитки бумаги и картона для придания им высокой прочности во влажном состоянии. Олигомеры для пропитки получают поликонденсацией меламина с формальдегидом при мольном соотношении 1:3 в слабощелочной среде (рН=3,5) при 85—90 °С. К бумажной массе добавляют 12%-ный водный раствор олигомера, содержащий 0,7 масс. ч. HCl на 1 масс. ч. олигомера. Значительное увеличение прочности достигается уже при 4—8%-ном содержании олигомера в бумажной массе.

АНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Продукты взаимодействия анилина с формальдегидом не нашли большого технического применения, так как в результате реакции образуется либо индивидуальное соединение (4,4'-диаминодифенилметан), либо тример метиленаанилина, который в кислой среде при нагревании превращается в термопластичный олигомер, для которого не удалось найти отвердителя. Этот олигомер может использоваться для синтеза сополимера. При взаимодействии анилина с избытком формальдегида в сильно кислой среде образуются слаборазветвленные олигомеры, которые при нагревании структурируются, превращаясь в полимер с небольшим числом узлов в трехмерной сетке. Такой полимер утрачивает растворимость в органических растворителях, не плавится, но размягчается при нагревании (так называемый *псевдорезол*). Изделия на основе анилиноформальдегидных

связующих характеризуются хорошей водо- и щелочестойкостью, механической прочностью, высокими диэлектрическими показателями. Однако низкая текучесть не позволяет использовать их для пропитки наполнителя. Поэтому такие олигомеры и полимеры почти не применяются.

Вместе с тем, большое практическое значение имеют олигомеры резольного типа, получаемые совместной поликонденсацией фенола и анилина с формальдегидом. Технология производства таких олигомеров не отличается от технологии получения обычных резольных фенолоформальдегидных олигомеров. Типичные рецептуры фенолоаниноформальдегидных олигомеров двух промышленных марок приведены ниже (в масс. ч.):

Фенол	100	80
Анилин	55	20
Формальдегид (100%-ный)	51,8	44,4
Оксид магния (сухой)	—	2,0
Аммиачная вода (25%-ная)	6,0	—

Такие олигомеры используют в качестве связующих в производстве пресс-порошков. Изделия из пресс-порошков на основе фенолоаниноформальдегидных олигомеров характеризуются высокими диэлектрическими показателями и широко используются в радиотехнической и других отраслях промышленности.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АМИНОАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Токсические свойства аминоформальдегидных олигомеров и полимеров определяются наличием в них свободных мономеров, а также некоторых компонентов, входящих в состав композиций.

Анилин — сильный яд, особенно опасный при попадании на кожу и при вдыхании его паров. В результате отравления анилином оксигемоглобин превращается в метгемоглобин, что проявляется в кислородном голодании (синюшность, головная боль, головокружение, сердечно-сосудистая недостаточность, иногда потеря сознания, а в тяжелых случаях — психические расстройства). Хроническое отравление приводит к повышению артериального давления, замедлению пульса, анемии, расстройству пищеварения, желтушности, заболеванью печени и почек.

Предельно допустимая концентрация анилина в воздухе производственных помещений составляет $3 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

Сами аминоформальдегидные олигомеры и полимеры мало токсичны. При контакте с ними в процессе изготовления и переработки возможны дерматиты и конъюнктивиты, вызываемые формальдегидом, выделяющимся при отверждении олигомеров. Опыты на животных показали возможность функциональных

изменений нервной системы под влиянием пыли аминопластов; она же может быть причиной развития в легких процесса разрастания соединительной ткани. У рабочих, занятых в производстве пресс-порошков, возможно заболевание дыхательных путей, вызываемое раздражением слизистой оболочки носа пылью аминопластов и одновременно формальдегидом. Предельно допустимая концентрация пыли аминоформальдегидных пресс-порошков в воздухе производственных помещений составляет $6 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

В ходе термоокислительной деструкции аминопластов выделяются продукты, вызывающие раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Токсичность этих продуктов значительно выше, чем каждого из компонентов, входящих в состав аминопластов. При пиролизе меламинаформальдегидных полимеров среди летучих соединений обнаружены оксид углерода и цианистый водород.

ЛИТЕРАТУРА

- Виршиа З., Бжезинский Я. Аминопласты, пер. с польского. М., Химия, 1973. 343 с.
Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 366 с.

Глава XIV.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Гетероцепные сложные полиэфиры — высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи сложноэфирные связи. В общем виде строение линейных полиэфиров дикарбоновых кислот и двухатомных спиртов может быть представлено формулой $(-OCRCOOR'O-)_n$, где R — остаток дикарбоновой кислоты, R' — остаток двухатомного спирта и строение полиэфиров оксикислот — формулой $(-OCRO-)_n$, где R — остаток оксикислоты.

Впервые синтетические полиэфиры были получены более 150 лет назад. В 1833 г. Гей-Люссак и Пелузе синтезировали полиэфир нагреванием молочной кислоты. В 1894 г. Лоренцо получил полиэфир этиленгликоля и янтарной кислоты. В 1894 г. Форлендер осуществил синтез ненасыщенных полиэфиров из этиленгликоля, фумаровой и малеиновой кислот. Первые ароматические поликарбонаты были получены в 1898 г. Эйнхорном из фосгена, гидрохинона и резорцина. В 1901 г. Смит синтезировал полиэфиры фталевого ангидрида и глицерина.

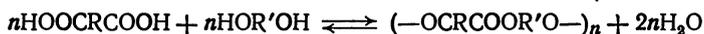
Интенсивные исследования в области полиэфиров начались после 1925 г., когда в результате работ Карозерса, Максорова,

Кинли и других ученых были получены полиэфиры различного строения и показана возможность их практического использования. К этому же времени относится начало промышленного производства *глифталевых*, а затем и других *алкидных полимеров*. В 1941 г. Винфилд и Диксон осуществили синтез полиэтилентерефталата, производство которого в настоящее время организовано во многих странах. В 1958—1960 гг. было освоено промышленное производство *поликарбонатов* — полиэфиров угольной кислоты и двухатомных фенолов. В 60-е годы было начато опытное производство новых терлостойких полиэфиров двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот, названных *полиарилатами*.

Известные в настоящее время гетероцепные сложные полиэфиры можно разделить на две большие группы: термопластичные и терморективные.

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Термопластичные (линейные) сложные полиэфиры получают обычно поликонденсацией дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (реже оксикислот) или их соответствующих производных:



Поскольку эта реакция является равновесной, то для получения полимеров высокой молекулярной массы необходимо возможно более полное удаление низкомолекулярного продукта поликонденсации из сферы реакции. Это достигается проведением процесса в токе инертного газа, применением перемешивания, проведением реакции в тонком слое, применением на определенной стадии реакции вакуума, регулированием температуры реакции и т. п. Так, полиэфиры фталевой, полиметиленадикарбоновых кислот и алкиленгликолей обычно получают поликонденсацией в среде инертного газа, в расплаве эквимольной смеси исходных веществ при постепенном повышении температуры от 80—100 °С до 260—280 °С (процесс может контролироваться по кислотному числу реакционной смеси). В конце синтеза для получения более высокомолекулярного полимера применяют вакуум.

Линейные ароматические полиэфиры двухатомных фенолов предпочтительней получать, используя в качестве исходных кислотных веществ хлорангидриды дикарбоновых кислот и проводя процесс в растворе.

Молекулярную массу образующегося полиэфира можно регулировать изменением соотношения исходных веществ разной функциональности, а также введением в реакцию определенного количества монокарбоновой кислоты или одноатомного спирта. В случае малолетучих исходных компонентов полиэфи-

ры наибольшей молекулярной массы получают при эквимольном соотношении исходных веществ.

Синтезировано большое число линейных гетероцепных сложных полиэфиров разнообразного химического строения. Наибольший практический интерес представляют полиэтилентерефталат, поликарбонаты, полиарилаты.

Сырье для получения линейных полиэфиров

Этиленоксид $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ газ, хорошо растворимый в спиртах, эфире, хлороформе, ацетоне и других растворителях; т. кип. $10,7^\circ\text{C}$, температура замерзания $-113,3^\circ\text{C}$; плотность $882,6\text{ кг/м}^3$ при $10,5^\circ\text{C}$. Его получают прямым окислением этилена или путем гипохлорирования с последующим дегидрохлорированием этиленхлоргидрина.

Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — бесцветная гигроскопическая жидкость, смешивающаяся с водой, спиртом во всех отношениях; т. пл. $-12,3^\circ\text{C}$; т. кип. 197°C ; плотность 1113 кг/м^3 , показатель преломления $1,4319$. Получают гидратацией этиленоксида.

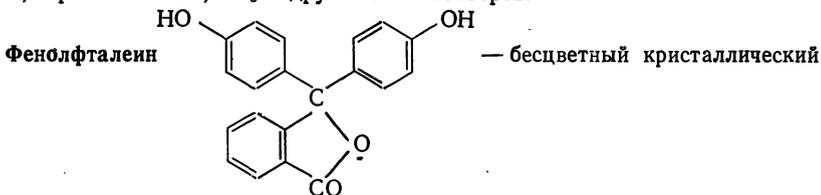
Диэтиленгликоль $\text{HO(CH}_2\text{)}_2\text{O(CH}_2\text{)}_2\text{OH}$ — бесцветная гигроскопичная жидкость, растворимая в воде, спирте, эфире; т. пл. -8°C , т. кип. $245,8^\circ\text{C}$, плотность 1119 г/м^3 , показатель преломления $1,4472$. Получают взаимодействием этиленгликоля и этиленоксида.

Пропиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)OH}$ — бесцветная гигроскопичная жидкость, смешивающаяся с водой и спиртом во всех отношениях; т. пл. -50°C ; т. кип. $187,4^\circ\text{C}$, плотность 1036 кг/м^3 , показатель преломления $1,4323$. Получают из пропилена через пропиленхлоргидрин и пропиленоксид.

4,4'-Дигидроксидифенилпропан (дифенилолпропан, диан, бисфенол А)

$\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OH}$ — кристаллический порошок белого цвета,

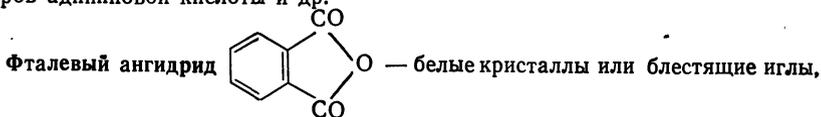
растворимый в ацетоне, спирте, ледяной уксусной кислоте, бензоле; т. пл. $156\text{—}157^\circ\text{C}$. Его получают взаимодействием фенола с ацетоном в присутствии соляной, серной кислот, BF_3 и других катализаторов.



порошок растворимый в спирте, ацетоне, метилэтилкетоне, дихлорэтане; т. пл. $261\text{—}262^\circ\text{C}$. Его получают взаимодействием фенола с фталевым ангидридом в присутствии хлорида цинка и других катализаторов.

Дифенилкарбонат $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_5$ — твердое вещество с т. пл. 79°C , т. кип. 160°C . Его получают из фенолята натрия и фосгена в присутствии триэтиламина в качестве катализатора.

Себациновая кислота $\text{HOOC(CH}_2\text{)}_8\text{COOH}$ — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в спирте, эфире; т. пл. $134,5^\circ\text{C}$, т. кип. $294,5^\circ\text{C}$ при $13,3\text{ кПа}$ (100 мм рт. ст.), плотность 1207 кг/м^3 . Ее получают из продуктов щелочного расщепления касторового масла, электролизом солей моноэфиров адипиновой кислоты и др.



плавящиеся при 131 °С, растворимые в спирте и с трудом в воде. Его получают окислением нафталина кислородом воздуха в присутствии оксидов ванадия в качестве катализатора.

Терефталевая кислота $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ — белое кристаллическое

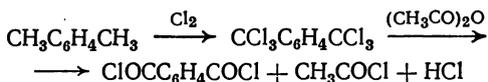
очень плохо растворимое вещество; т. пл. 425—430 °С в запаянном капилляре, сублимируется без заметного разложения при 300 °С; плотность 1510 кг/м³. Ее получают окислением *n*-ксилола, *n*-цимола, *n*-диэтилбензола и других углеводородов. Окислителями могут служить воздух, кислород, азотная кислота, перманганат калия и др.

Диметилтерефталат $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ — белый кристаллический

порошок с т. пл. 141—142 °С; умеренно растворим при комнатной температуре в метаноле, диоксане, ароматических углеводородах, хлороформе (растворимость существенно улучшается при нагревании). Его получают этерификацией метиловым спиртом терефталевой кислоты или ее монометилового эфира, образующихся при окислении *n*-ксилола.

Фосген COCl_2 — сильно ядовитый бесцветный газ с запахом прелого сена, т. пл. —118 °С, т. кип. 8,2 °С, плотность 1420 кг/м³, плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Его получают из оксида углерода и хлора на активном угле в качестве катализатора.

Хлорангидриды дикарбоновых кислот ClOOCRCOCl чаще всего синтезируют взаимодействием кислоты с тионилхлоридом. Реакция ускоряется в присутствии пиридина, диметилформамида и т. п. Перспективен способ получения хлорангидридов тере- и изофталевой кислот хлорированием соответствующих ксилолов:

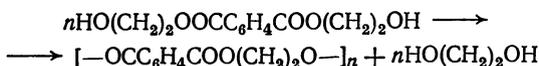


Хлорангидриды терефталевой и изофталевой кислот представляют собой твердые вещества с т. пл. 83—84 °С и 43—44 °С соответственно и с т. кип. 115—118/4 гПа (3 мм рт.ст.) и 112—115 °С/4 гПа (3 мм рт. ст.) соответственно.

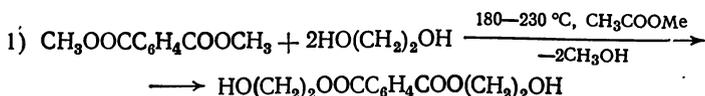
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Полиэтилентерефталат представляет собой полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля, который можно получить из различных производных терефталевой кислоты и этиленгликоля.

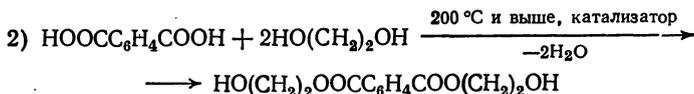
В промышленности полиэтилентерефталат получают в две стадии по периодической или непрерывной схеме через ди(β-оксиэтил)терефталат:



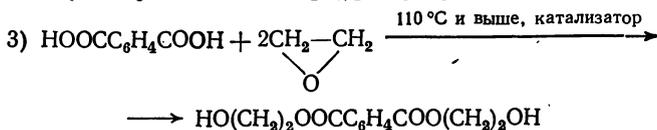
Ди(β-оксиэтил)терефталат синтезируют следующими способами:



где Me—Zn, Co, Ca, Mn и др.



где катализатор — CH_3COOMe , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, H_3PO_3



где катализатор — амины, сульфиды, фосфины, оксиды и соли щелочных металлов и др.

Наибольшее распространение в промышленности получил первый способ. Однако в последнее время благодаря освоению производства чистой терефталевой кислоты (содержание основного вещества не менее 99,97%, 4-карбоксибензальдегида не выше 0,0025%, общее содержание металлов не выше 0,0009%) появилась возможность реализации второго способа, особенно перспективного при непрерывном способе получения полиэтилентерефталата. Экономически (более дешевое сырье) перспективен также третий способ. Поскольку ди(β-оксиэтил)терефталат легко очищается перекристаллизацией из водных растворов, более экономичным является использование для оксигетилирования неочищенной терефталевой кислоты.

Производство полиэтилентерефталата

Технологический процесс получения полиэтилентерефталата из диметилтерефталата и этиленгликоля состоит из стадий подготовки сырья, переэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем, поликонденсации дигликольтерефталата, охлаждения и измельчения полимера.

В реактор 1 (рис. XIV.1), нагретый до 140°C, загружают диметилтерефталат. Отдельно в аппарате 2 готовят раствор катализатора в этиленгликоле. Для этого этиленгликоль нагревают до 125°C и при перемешивании вводят в него катализатор (ацетат цинка). Раствор катализатора в этиленгликоле подают в реактор 1. Нормы загрузки компонентов (масс. ч.) приведены ниже:

Диметилтерефталат	80
Этиленгликоль	100
Ацетат цинка	0,01

Переэтерификацию проводят в токе азота или диоксида углерода при 200—230°C в течение 4—6 ч. Автоклав снабжен насадочной колонной 3 для разделения паров гликоля и метанола. Пары метанола охлаждаются в холодильнике 4 и собираются в приемниках 5, а возгоняющийся диметилтерефталат смывается гликолем с колец Рашига и возвращается обратно в реактор. После отгонки метанола содержимое реактора нагревают до 260—280°C, отгоняют избыточный этиленгликоль и расплавленный продукт продавливают через металлический сетчатый фильтр 6 в реактор 7 для поликонденсации. После загрузки реактора 7 в течение 0,5—1 ч создают вакуум 2,6 гПа (2 мм рт. ст.) для отгонки оставшейся части этиленгликоля. Поликонденсацию проводят при 280°C в течение 3—5 ч до получения расплава заданной вязкости. Расплавленный полиэтилентерефталат сжатым азотом выдавливается через щелевое

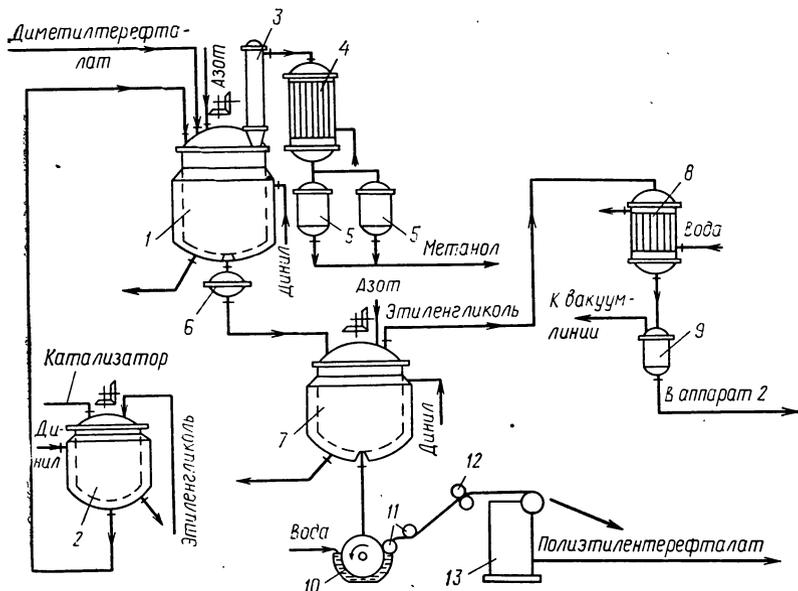


Рис. XIV.1. Схема производства полиэтилентерефталата:

1 — реактор перестерификации; 2 — аппарат для растворения катализатора; 3 — насадочная колонна; 4, 8 — холодильники кожухотрубные; 5 — приемник метанола; 6 — фильтр сетчатый; 7 — реактор поликонденсации; 9 — вакуум-приемник этиленгликоля; 10 — охлаждающий барабан; 11 — направляющие валки; 12 — тянущие валки; 13 — рубильный станок.

отверстие в виде пленки и подается на барабан 10, помещенный в ванну, охлаждаемую водой. Лента полиэфира поступает на рубильный станок 13 и далее на подсушку и упаковку. Молекулярная масса получаемого полиэтилентерефталата составляет 15 000—30 000.

Для утилизации отходов производства полиэтилентерефталат разлагают деструктурирующими агентами: водой, щелочью, метанолом, гликолем, гидразином. При метанолизе полиэтилентерефталата под давлением 2,7 МПа в течение 3—6 ч при 280 °С образуется диметилтерефталат с 80% выходом. Расщепление отходов полиэтилентерефталата при нагревании его с этиленгликолем до олигомеров или ди(β-оксиэтил)терефталата можно успешно осуществить за 30—40 мин, проводя процесс в присутствии катализатора [например, 0,5% (масс.) карбоната или ацетата цинка]. Полученные мономеры могут снова использоваться для производства полимера.

Термостабилизирующее действие на полиэтилентерефталат оказывает добавка к нему фосфорной кислоты, эфиров фосфорной кислоты, *n*-изобаронилфенола и некоторых других веществ.

Свойства и применение полиэтилентерефталата

Расплавленный полиэтилентерефталат представляет собой прозрачную высоковязкую слегка желтоватую жидкость (100 Па·с при 280 °С), превращающуюся при быстром охлаждении в про-

зрачное твердое вещество, устойчивое до 80 °С. Выше этой температуры полимер кристаллизуется. Т. пл. полиэтилентерефталата 265 °С, плотность 1380 кг/м³. Полиэтилентерефталат — мало гидрофильное соединение. При выдерживании в воде при 25 °С в течение недели он поглощает менее 0,5% воды. При этом его механические свойства практически не меняются. Полиэтилентерефталат стоек (даже при повышенных температурах) к действию таких растворителей, как этилацетат, ацетон, ксилол, диоксан, ледяная уксусная кислота. Он растворяется в фенолах, хлорированных фенолах, трифторуксусной кислоте, дифенилоксиде, концентрированной серной кислоте. При длительном воздействии щелочи разрушают полиэфир. Особенно сильно действует концентрированный раствор аммиака. Полиэтилентерефталат устойчив к действию моли и микроорганизмов.

Из полиэтилентерефталата вырабатывают пленку, волокна, монолитные изделия. В промышленности пленку получают методом экструзии. Для создания заданных прочностных характеристик аморфную пленку подвергают двухосной ориентации, выдерживая в растянутом состоянии при повышенной температуре определенное время. Этим достигается кристаллизация полимера и стабилизация его механических показателей. Пленки, волокна и другие изделия из полиэтилентерефталата обладают высокой прочностью. Однако она существенно ниже потенциально возможной, заложенной строением этого полимера. Так, при теоретических значениях прочности и модуля упругости волокон из полиэтилентерефталата, равных 24 000 МПа и 140 000 МПа соответственно, достигнутые показатели составляют всего лишь 1300 МПа и 25 000 МПа. Проводятся работы по дальнейшему увеличению упруго-прочностных свойств полиэтилентерефталата, как за счет реализации технологических процессов изготовления изделий, активно влияющих на совершенствование его физической структуры, так и за счет создания более совершенной, минимально разноразмерной химической структуры.

Ниже приведены некоторые физико-механические и диэлектрические свойства ориентированной пленки из полиэтилентерефталата:

Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	100—180
Модуль упругости при растяжении, МПа	2900—3800
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 50
Ударная вязкость, кДж/м ²	70—90
Сопrotивление многократному изгибу, число циклов	>20000
Морозостойкость, °С	—155
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁶ —10 ¹⁹
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,002
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	3,1—3,2
Электрическая прочность при 20 °С, кВ/мм, не менее	140

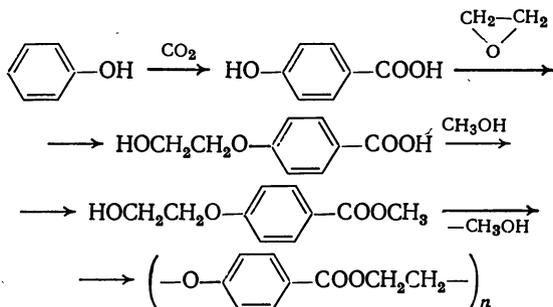
Полиэтилентерефталат способен выдерживать длительное нагревание при 150 °С, не изменяя существенно своей прочно-

сти. Полиэтилентерефталатная пленка является высококачественным электроизоляционным материалом. Из металлизированной пленки изготавливают портативные конденсаторы. Пленка применяется для изоляции в электрических машинах, для звукозаписи, упаковки, теплоизоляции трубопроводов, как основа фотопленки и т. д. Полиэтилентерефталат широко применяется для изготовления синтетических волокон. Волокна из полиэтилентерефталата, выпускаемые в СССР под названием «лавсан», в Англии — «терилен», в США — «дакрон», обладают высокой механической прочностью. По прочности лавсан не уступает полиамидным волокнам. Изделия из него в 2—3 раза устойчивее к сминанию, чем шерстяные, они имеют хорошую светостойкость. Из лавсана получают всевозможные ткани для одежды, электроизоляции, драпировочные ткани. Его используют для изготовления веревок, канатов, корда, парусов, сетей, транспортных лент, ремней, пожарных рукавов, фильтровальных тканей, брезента.

Свойства полиэтилентерефталата могут быть модифицированы введением в процессе синтеза в качестве сомономеров производных алифатических и ароматических дикарбоновых кислот, оксикислот, полиалкиленгликолей, разветвленных диолов, замещенных аминов и т. п. Так, волокна из полиэтилентерефталата, модифицированного диметиладипинатом, диметилгексагидротерефталатом отличаются большей прочностью, меньшей ползучестью, большей устойчивостью к многократным деформациям. Введение в состав полиэтилентерефталата остатков адипиновой, изофталевой, *n*-оксиэтоксibenзойной кислоты существенно улучшает крашиваемость полимера.

Поли(4-этоксibenзоат) и полиалкилентерефталаты

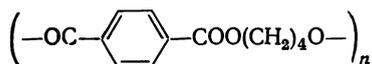
Поли(4-этоксibenзоат) — полиэфир 4-гидроксиэтоксibenзойной кислоты получают по схеме:



Плотность аморфной фазы 1312 кг/м³, плотность кристаллической фазы 1386 кг/м³, температура стеклования аморфного продукта 65 °С, частично закристаллизованного — 84 °С. Температуры размягчения и плавления составляют 185° и 225 °С со-

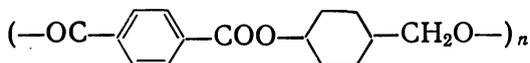
ответственно. Полимер применяют для изготовления волокон (волокно «А-телл»). Разрывная прочность волокон в сухом и мокром состоянии одинакова и составляет 360—540 МН/текс. Полимер превосходит полиэтилентерефталат по стойкости к истиранию, окрашиваемости, устойчивости к щелочам, но менее теплостоек.

Полибутилентерефталат — полиэфир терефталевой кислоты и тетраметиленгликоля



получают из диметилтерефталата и бутиленгликоля. Это термопластичный, кристаллический полимер с т. пл. 225 °С и плотностью 1310 кг/м³. Его разрушающее напряжение при растяжении и сжатии составляет около 60 и 90 МПа, удлинение при разрыве 300%, ударная вязкость по Изоду с надрезом 5 Дж/м³, влагопоглощение 0,20%. Полибутилентерефталат — хороший диэлектрик (при 10⁶ Гц тангенс угла диэлектрических потерь 0,002, диэлектрическая проницаемость 3,16, удельное объемное электрическое сопротивление 4·10¹⁴ Ом·м). Может быть переработан в монолитные изделия экструзией и литьем под давлением. Используется в электротехнике, радиотехнике, автомобилестроении и других областях. Применяется как в ненаполненном, так и в наполненном виде. Около 80—90% этого полимера выпускается в виде стеклонеполненного материала с разрушающим напряжением при растяжении и изгибе 200—210 и 130—140 МПа соответственно, и ударной вязкостью по Изоду с надрезом 8—19 Дж/м³.

Поли(4-метиленциклогексан)терефталат — полиэфир терефталевой кислоты и 4-гидроксилиленгликоля



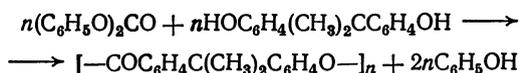
получают из диметилтерефталата или терефталевой кислоты и 4-гексагидроксилиленгликоля. Температура плавления синтезируемого полимера зависит от соотношения *цис*- и *транс*-форм исходного гликоля. Для полиэфира с 95%-ным содержанием *транс*-формы температура плавления равна 320 °С, а для *цис*-полимера 260 °С. Обычно молярное соотношение *цис*- и *транс*-форм гликоля в реакционной смеси составляет 1 : 2. В этом случае т. пл. полимера 290—295 °С. Плотность полимера 1220 кг/м³. Он растворяется при 100 °С в смеси тетрахлорэтана с фенолом [40 : 60% (масс.)]. Применяется для изготовления волокон (волокно «кодель»). Он более стоек к тепловому старению и обладает лучшей окрашиваемостью, чем полиэтилентерефталат. Разрывная прочность волокон в сухом и мокром состоянии составляет 225—270 МН/текс, удлинение — 24—32%, модуль упругости — 2000—3000 МН/текс.

ПОЛИКАРБОНАТЫ

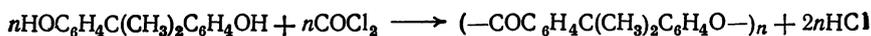
Поликарбонаты — сложные полиэфиры угольной кислоты общей формулы $(-\text{OROCO}-)_n$. Из этих полимеров практически интересны лишь поликарбонаты двухатомных фенолов. Наибольшее применение нашел поликарбонат на основе дифенилпропана, выпускаемый под названием «дифлон» (СССР), «лексан» (США), «мерлон» (США), «макролон» и «макрофол» (ФРГ) и др.

В промышленности поликарбонаты получают

1) обменным взаимодействием диарил- или диалкилкарбонатов (чаще диарилкарбонатов) с двухатомным фенолом



2) фосгенированием двухатомного фенола



Реакцию дифенилкарбоната с двухатомным фенолом обычно проводят в расплаве при 150—300 °С в отсутствие кислорода. Скорость реакции можно увеличить применением вакуума и перемешиванием реакционной массы. Использование в начале процесса избытка дифенилкарбоната способствует более полному протеканию реакции, что весьма существенно в случае применения диана, который при температуре выше 180 °С может разлагаться. Катализаторами реакции являются оксиды и гидроксиды щелочных металлов, оксиды цинка, свинца и другие, которые добавляются в количестве 0,0001—0,1% от массы поликарбоната. Высокая вязкость расплава препятствует получению поликарбоната высокой молекулярной массы: обычно для полимера, синтезируемого этим методом, она не превышает 50 000.

Недостатком метода является необходимость проведения процесса при высоких температурах, в вакууме, а также получение полимера с ограниченной молекулярной массой; достоинством — отсутствие растворителя, возможность получения полимера с низким содержанием примесей и, следовательно, с более высокими термостойкостью и диэлектрическими показателями.

Наибольшее распространение в промышленности получил способ прямого фосгенирования гидроксилсодержащих соединений, который можно осуществлять в нескольких вариантах: 1) как межфазный процесс; 2) в среде пиридина; 3) в смеси пиридина с другим, более дешевым, растворителем. Наиболее экономичным и широко применяемым является способ межфазной поликонденсации. По этому способу фосген пропускают через водный щелочной раствор бисфенола и органический растворитель. Реакцию проводят при 20—25 °С и перемешивании. Катализаторами процесса являются четвертичные аммониевые

основания, ацетат натрия, третичные амины и их соли, триэтилфосфин и другие.

При проведении фосгенирования по второму варианту пиридин служит одновременно растворителем, акцептором хлористого водорода и катализатором процесса. Полимер из реакционной смеси выделяют осаждением подкисленной водой, метанолом, изопропанолом и т. п. Для уменьшения стоимости процесса поликонденсацию можно проводить в бензоле, толуоле, хлорбензоле, метилхлориде и других растворителях, добавляя к ним пиридин в стехиометрическом количестве (по отношению к выделяемому HCl) или в избытке. Молекулярную массу получаемого поликарбоната варьируют, изменяя температуру реакции, концентрацию двухатомного фенола, скорость пропускания фосгена и другие факторы. Межфазной поликонденсацией и поликонденсацией в растворе можно получать поликарбонаты с молекулярной массой 200 000—500 000.

Производство поликарбонатов

Технологический процесс получения поликарбоната дифлона межфазной поликонденсацией состоит из стадий фосгенирования диана, промывки раствора полимера, высаживания полимера,

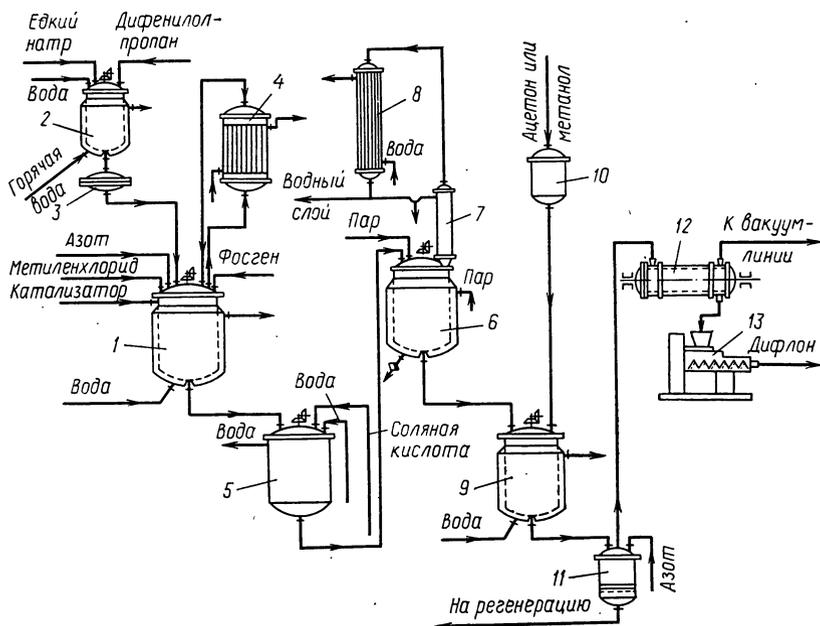


Рис. XIV.2. Схема производства поликарбонатов (дифлона):

1 — реактор поликонденсации; 2 — аппарат для растворения дифенилпропана; 3 — фильтр сетчатый; 4 — холодильник кожухотрубный; 5 — декантатор-промыватель; 6 — аппарат для обезвоживания; 7 — насадочная колонна; 8 — холодильник-дефлегматор; 9 — высадитель; 10 — весовой мерник; 11 — нутч-фильтр; 12 — вакуум-сушилка гребковая; 13 — гранулятор.

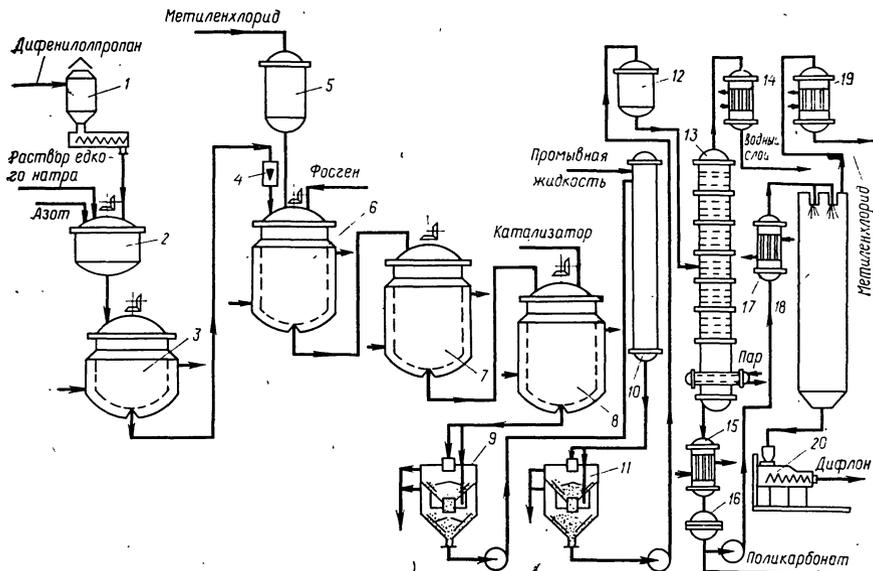


Рис. XIV.3. Схема производства поликарбоната непрерывным методом:
 1 — бункер-дозатор; 2 — аппарат для приготовления раствора дифенолята натрия; 3 — емкость; 4 — ротаметр; 5 — мерник; 6, 7, 8 — реакторы поликонденсации; 9, 11 — флорентийские колонны; 10 — промывная колонна; 12 — напорная емкость; 13 — ректификационная колонна; 14 — дефлегматор; 15, 17, 19 — теплообменники; 16 — фильтр; 18 — высидительная колонна; 20 — гранулятор.

выделения его из суспензии, сушки и регенерации растворителей и осадителей.

Схема производства поликарбоната (дифлона) периодическим способом приведена на рис. XIV.2.

Водно-щелочной раствор дифенилолпропана из аппарата для растворения 2 подается в реактор 1. Туда же вводят метиленхлорид и катализатор и при 20—25 °С пропускают газообразный фосген. Реактор охлаждают холодной водой. Образующийся полимер растворяется в метиленхлориде. Содержимое реактора в виде вязкого раствора поступает в декантатор-промыватель 5 (где промывается водой и раствором соляной кислоты), а затем в аппарат 6 для обезвоживания. Пары воды, пройдя насадочную колонну 7, конденсируются в холодильнике-дефлегматоре 8 и поступают в сборники водного слоя. Раствор полимера поступает в аппарат 9 и высаживается осадителем (метанол или ацетон). Суспензия поликарбоната фильтруется на фильтре 11 (барабанный или нутч-фильтр). Смесь растворителя и осадителя подается на регенерацию, а порошок полимера — в сушилку 12, затем в гранулятор 13.

На рис. XIV.3 приведена схема производства поликарбоната непрерывным способом.

Дифенилолпропан из бункера-дозатора 1 подается в аппарат 2, где при перемешивании готовится водный раствор дифенолята натрия. Раствор из сборника 3 через дозатор 4 непрерывно поступает в реактор 6 каскада реакторов. Сюда же подается метиленхлорид и фосген. Образующийся низкомолекулярный поликарбонат перетекает в реактор 7. В реактор 8 каскада (для повышения молекулярной массы) подается катализатор (алкиларилхлорид аммония). Во всех реакторах поддерживается температура 30 °С. Из реакто-

ра 8 реакционная масса поступает на отстаивание и отделение от водного раствора щелочи во флорентийский сосуд 9. Раствор поликарбоната в метиленхлориде промывается простой и подкисленной водой в промывной колонне 10, поступает во флорентийский сосуд 11, отделяется от воды и через напорную емкость 12 поступает в колонну 13 для освобождения от остатков воды. В колонне отгоняется азеотропная смесь вода — метиленхлорид, пары которой поступают в дефлегматор 14 и конденсируются. Обезвоженный раствор поликарбоната охлаждается в холодильнике 15, отфильтровывается на фильтре 16 и поступает либо на высаждение полимера, либо на расфасовку. При высаждении лак подогревается в теплообменнике 17 до 130 °С и под давлением 6,0 МПа впрыскивается в высадительную колонну 18. Здесь за счет снижения температуры паров метиленхлорида до 40 °С и уменьшения давления до атмосферного происходит испарение метиленхлорида и отделение поликарбоната в виде порошка, который далее поступает на грануляцию.

Преимуществами синтеза поликарбоната межфазной поликонденсацией являются проведение реакции при низкой температуре с применением только одного растворителя, возможность получения весьма высокомолекулярного полимера; недостатками — необходимость промывания раствора полимера большими количествами воды, большее содержание примесей. Поликарбонаты выпускают термостабилизированными и нестабилизированными. В качестве стабилизаторов применяют оксиды и гидроксиды арилолова, фосфорорганические соединения, силикаты свинца, цинка и другие.

Свойства и применение поликарбонатов

Физические свойства поликарбонатов зависят от строения использованного для их синтеза бисфенола, а смешанных поликарбонатов — также от соотношения исходных компонентов и строения полимерной цепи. В ряду поликарбонатов бисфенолов типа: $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C(C}_6\text{H}_4\text{)-OH}$ самую высокую температуру плавления имеет поликарбонат *n,n'*-дигидроксибензилметана (т. пл. выше 300 °С). При замещении водорода у центрального углеродного атома бисфенола алифатическими остатками температура плавления полиэфира понижается. Замена алифатического заместителя ароматическим или циклоалифатическим способствует повышению температуры плавления полимера. При более высокой температуре плавятся поликарбонаты с одинаковыми заместителями у центрального углеродного атома. Общей закономерностью в ряду поликарбонатов является уменьшение тенденции к кристаллизации с увеличением степени асимметрии и разветвленности замещающей группы у центрального углеродного атома бисфенола. Т. пл. поликарбоната дифенилолпропана 220—230 °С, температура стеклования 149 °С, температура разложения 300—320 °С. Он выпускается в виде белого порошка или прозрачных и непрозрачных гранул от светло-желтого до темно-коричневого цвета.

Поликарбонаты хорошо растворимы в хлорированных углеводородах, фенолах, кетонах, тетрагидрофуране, диметилформамиде, частично — в ароматических углеводородах. Они устойчивы к действию алифатических и циклоалифатических углеводородов, высших спиртов, масел, жиров, воды, различных органических кислот, растворов минеральных кислот (в том числе HNO_3 и HF), окислителей, слабых щелочей. Едкий натр, едкое кали, аммиак и амины, а также низшие спирты разрушают поликарбонаты. Поликарбонат на основе дифенилолпропана характеризуется хорошей атмосферо- и светостойкостью. Изделия из поликарбонатов отличаются стабильностью размеров, не деформируются при длительном нагревании вплоть до температуры плавления и остаются гибкими до -100°C .

Поликарбонаты обладают хорошими механическими свойствами. Важным свойством изделий из поликарбоната на основе дифенилолпропана является высокая ударная прочность (в 9 раз большая, чем у полиамида) в широком интервале температур. Поликарбонаты дифенилолпропана имеют высокую прозрачность, которая в интервале волн видимого света 500—800 нм для образца толщиной 2 мм составляет около 85%. Поликарбонаты хорошие диэлектрики. Диэлектрические свойства поликарбоната на основе дифенилолпропана мало изменяются в широком интервале температур вплоть до 140°C .

Из растворов поликарбонатов в органических растворителях легко формируются пленки и волокна. Поликарбонат на основе дифенилолпропана может перерабатываться в изделия на стандартном оборудовании: литьем под давлением, экструзией, вакуумным прессованием и т. п. Перед формованием поликарбонат высушивают в течение 10—12 ч при $110\text{--}120^\circ\text{C}$ или в течение более короткого времени, если сушку осуществляют в вакууме. Литье под давлением проводят при $260\text{--}300^\circ\text{C}$ и давлении до 220 МПа. Вязкость расплава полимера при 300°C составляет 400—600 Па·с (в зависимости от молекулярной массы). Заготовки из поликарбоната хорошо поддаются механической обработке на токарном и фрезерных станках, чеканке. Соединение различных частей из поликарбоната можно осуществлять сваркой и горячей штамповкой.

Ниже приведены некоторые показатели свойств поликарбоната на основе дифенилолпропана:

Плотность, кг/м^3	1200
Показатель преломления	1,5869
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	60—70
при сжатии	80—90
при изгибе	90—100
Модуль упругости, МПа	2200—2400
Относительное удлинение при разрыве, %	50—100
Ударная вязкость, кДж/м^2	120—140

(образцы прогибаются без разрушения)

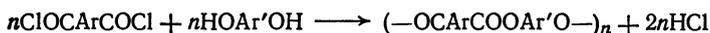
Термический коэффициент линейного расширения в интервале 20—80 °С, 1/°С	6·10 ⁻⁵ —7·10 ⁻⁵
Температура плавления кристаллической фазы, °С	220—240
Теплостойкость, °С	
по Мартенсу	120—130
по Вика	150—160
Максимальная температура эксплуатации, °С	135
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁶
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,007—0,008
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3,0—3,2
Электрическая прочность, кВ/мм	20—25
Дугостойкость, с	10—11
Водопоглощение за 7 сут, %	0,3

Поликарбонаты применяются в тех случаях, когда материал должен иметь высокие механическую прочность, теплостойкость, стабильность размеров, хорошие электроизоляционные свойства. Поликарбонаты применяют для получения прочных пленок, лаков, литьевых масс. Их используют в качестве конструкционного материала для изготовления шестерен, подшипников, болтов, гаек, корпусов счетных машин, труб, кранов и других изделий, кино- и фотопленки, электро- и радиодеталей, покрытий, упаковочного материала. Из поликарбонатов можно изготавливать смотровые окна и линзы, клеевые композиции, способные сохранять прочность в широком интервале температур. Поликарбонаты находят применение в медицине (шприцы, зубные протезы, контейнеры для плазмы крови и т. п.), в производстве кухонной утвари и многих других областях.

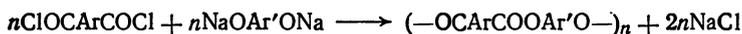
ПОЛИАРИЛАТЫ

Полиарилаты представляют собой сложные полиэфиры двухатомных фенолов и дикарбоновых кислот. Наибольшее значение имеют полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот. Синтез этих полимеров осуществляют через хлорангидриды дикарбоновых кислот

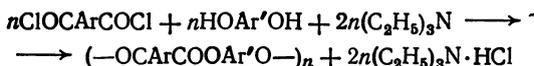
1) поликонденсацией в инертной среде при повышенной температуре в высококипящем растворителе (динил, дитоллилметан, совол, хлорнафталин):



2) межфазной поликонденсацией при комнатной температуре:



3) акцепторно-каталитической поликонденсацией в среде органического растворителя при 0—50 °С в присутствии третичного амина:



Первые два способа положены в основу промышленного получения полиарилатов. Использование для синтеза полиарилатов в качестве исходного кислотного агента реакционноспособных хлорангидридов дикарбоновых кислот дает возможность проводить поликонденсацию в растворе, что особенно важно для синтеза высокоплавких полиарилатов, так как в этом случае можно осуществить поликонденсацию до высокой степени завершенности реакции без разложения образующегося полимера.

Производство полиарилатов

При производстве полиарилатов высокотемпературной поликонденсацией в эмалированный обогреваемый реактор, снабженный мешалкой, загружают высококипящий растворитель, двухатомный фенол и хлорангидрид дикарбоновой кислоты. Полиарилаты наибольшей молекулярной массы получают при эквимольном соотношении исходных веществ. При использовании в качестве реакционной среды динила и дитолилметана концентрация раствора исходных веществ обычно составляет 0,6—1,0 моль/л. Синтез полиарилатов, особенно на основе фенолфталеина и хлорангидрида изофталевой кислоты (полиарилат Ф-1) и терефталевой кислоты (полиарилат Ф-2), целесообразно проводить в концентрированных растворах (2—5 моль/л), используя в качестве растворителей хлорированные высококипящие соединения, например совол, хлорнафталин. При этом процесс более выгоден не только с технологической точки зрения (меньший расход растворителя, гомогенность реакционной массы, упрощение операций по выделению и очистке полимера), но и потому, что в данном случае полиарилаты получают фибриллярной структуры, а не глобулярной (как при синтезе в дитолилметане), что обуславливает лучшие механические показатели полимера.

Поликонденсацию проводят в токе инертного газа при постепенном повышении температуры от 100 до 200—220 °С, выдерживая реакционную смесь при конечной температуре 5—6 ч. Выделяющийся в ходе реакции хлористый водород поглощается в приемниках щелочью. По окончании процесса реакционную смесь из аппарата пропускают через вальцы в сборник полимерной массы и передают на очистку и сушку. Молекулярная масса получаемых полиарилатов составляет 30 000—100 000, выход 90% и выше.

На рис. XIV.4 приведена технологическая схема получения смешанного полиарилата дифенилолпропана, хлорангидридов тере- и изофталевой кислот межфазной поликонденсацией.

В реактор 1 загружают дифенилпропан, водный раствор щелочи и эмульгатор. Образующийся дифенолят поступает в реактор 4, снабженный быстродействующей мешалкой и рубашкой для охлаждения, в который из аппарата 5 подается раствор хлорангидридов тере- и изофталевых кислот в *n*-ксилоле. Процесс проводят при 20—25 °С и атмосферном давлении в течение 20—

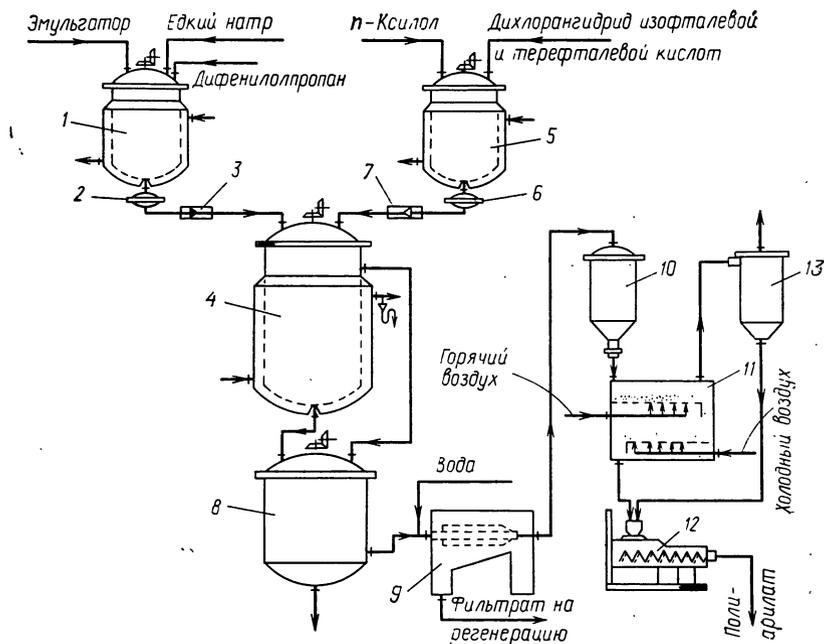


Рис. XIV.4. Схема производства смешанного полиарилата дифенилолпропана, терефталевой и изофталевой кислот:

1 — реактор для приготовления раствора фенолята натрия; 2, 6 — фильтры; 3, 7 — ротаметры; 4 — реактор поликонденсации; 5 — аппарат для приготовления раствора хлорангидридов; 8 — сборник суспензии; 9 — центрифуга НОГШ; 10 — бункер с питателем; 11 — сушилка с кипящим слоем; 12 — гранулятор; 13 — циклон.

40 мин. По окончании реакции суспензия полимера передается в сборник 8, затем на отжим и промывку водой в центрифугу 9. Через бункер 10 полимер поступает в сушилку 11 и затем на грануляцию и упаковку.

Межфазной поликонденсацией могут быть получены полиарилаты с молекулярной массой до 150 000 и высоким выходом.

Свойства и применение полиарилатов

Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот обладают ценным комплексом свойств: высокими тепло- и термостойкостью, хорошими диэлектрическими показателями в широком интервале температур, стойкостью к действию многих химических агентов, ультрафиолетового и ионизирующего излучения.

Физико-химические свойства этих полимеров обусловлены их строением и зависят от расположения функциональных групп в исходных мономерях, а также от природы заместителей. Наиболее высокие температуры плавления имеют полиарилаты, полученные из мономеров, содержащих функциональные группы в пара-положении и не имеющих алифатических звеньев. Так, полигидрохинонтерефталат, полиарилат *n*-оксибензойной кислоты (эконол) не плавятся до 500 °С, температуры же размягче-

ния полиарилатов фенолфталеина с терефталевой и изофталевой кислотами составляют 320 и 265 °С, а дифенилолпропана с терефталевой и изофталевой кислотами 350 и 275 °С соответственно. Теплостойкость полиарилатов заметно повышается при увеличении числа ароматических ядер в исходных мономерях.

Наличие алкильных заместителей в орто-положении к гидроксильным группам в бисфеноле способствует как бы «внутренней» пластификации полиарилатов на их основе. Полиарилаты терефталевой кислоты и таких бисфенолов имеют более низкие температуры размягчения, более высокое сопротивление ударной нагрузке и легче перерабатываются в монолитные изделия, чем полиарилаты соответствующих незамещенных в ядрах бисфенолов.

Уменьшение плотности упаковки полимерных цепей вследствие присутствия в исходных мономерях функциональных групп не в пара-, а в мета- или орто-положениях и наличие у двухатомных фенолов боковых заместителей благоприятствуют образованию аморфных полиарилатов. Способность полиарилатов к кристаллизации уменьшается также с появлением у центрального углеродного атома бисфенола асимметричного заместителя.

Химическое строение полиарилатов обуславливает также их растворимость. Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот типа тере- и изофталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой и таких бисфенолов, как гидрохинон, резорцин, практически нерастворимы в органических растворителях. Наличие в бисфеноле боковых заместителей увеличивает растворимость полиарилата. Полиарилаты изофталевой кислоты с дифенилолпропаном, 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-бутаном, 4,4'-дигидроксидифенилметаном растворимы в крезоле, хлорированных углеводородах. Хорошей растворимостью обладают так называемые *кардовые полиарилаты*, т. е. полиарилаты бисфенолов или ароматических дикарбоновых кислот с объемистыми заместителями у центрального углеродного атома, замкнутыми в цикл. Так, полиарилаты фенолфталеина растворимы в хлороформе, дихлорэтане, метилхлориде, диоксане, циклогексаноне, тетрагидрофуране. Большинство таких полиарилатов имеет аморфную структуру и хорошую растворимость сочетается с высокой теплостойкостью. Смешанные полиарилаты растворяются лучше, чем гомополимеры.

Полиарилаты обладают пленко- и волокнообразующими свойствами. Для проявления пленкообразующих свойств они должны иметь приведенную вязкость (в дихлорэтане или тетрагидроэтане) около 0,4—0,5 дл/г, для волокнообразования — примерно 1,0 дл/г. Разрушающее напряжение при растяжении неориентированных пленок полиарилатов составляет 60—100 МПа. Двухосновой ориентацией пленок это значение можно увеличить до 150—200 МПа.

Полиарилатные пленки способны сохранять хорошие механические показатели после длительного нагревания при повы-

шенных температурах. Разрушающее напряжение при растяжении неориентированных пленок полиарилатов 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты с фенолфталеином и анилидом фенолфталеина при 300 °С составляет 33 и 25 МПа соответственно. Пленки смешанных полиарилатов тере- и изофталеовой кислот с дифенилолпропаном выдерживают длительное нагревание (в течение 1000 ч) при 150—200 °С, сохраняя хорошие механические показатели.

Полиарилаты имеют высокие диэлектрические показатели, не изменяющиеся в широком интервале температур. По диэлектрической проницаемости пленки полиарилатов дифенилолпропана и фенолфталеина близки к пленкам из полиэтилентерефталата. Преимущество полиарилатов по сравнению с полиэтилентерефталатом и поликарбонатом дифенилолпропана заключается в меньшем изменении тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного электрического сопротивления в интервале температур от —60 до 200 °С и даже выше. Тангенс угла диэлектрических потерь полиарилатов дифенилолпропана в интервале температур от —60 до 200 °С не превышает $(4-5) \cdot 10^{-3}$, а полиарилатов фенолфталеина в интервале от —60 до 250 °С — $(5-8) \cdot 10^{-3}$. Если максимум тангенса угла диэлектрических потерь у полиэтилентерефталата наблюдается при 140 °С, у поликарбоната дифенилолпропана — при 200 °С, то у полиарилатов фенолфталеина он не наблюдается еще и при 300 °С. Удельное объемное электрическое сопротивление пленок полиарилатов дифенилолпропана и фенолфталеина, составляющее при 200 °С около $(1-3) \cdot 10^{13}$ Ом·см, на 1,5—2 порядка выше, чем у полиэтилентерефталата и поликарбоната дифенилолпропана.

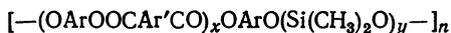
Полиарилаты устойчивы к длительному воздействию минеральных и органических кислот (за исключением серной кислоты), окислителей, разбавленных щелочей, но недостаточно стойки к действию концентрированных растворов щелочи и аммиака.

Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот характеризуются высокой термостойкостью. Полиарилаты дифенилолпропана, фенолфталеина, фенолантрона, фенолфлуорена в инертной атмосфере при скорости повышения температуры 5 °С/мин начинают терять массу при 350—360 °С. Потеря массы полиарилата фенолфталеина и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты при изотермическом прогреве на воздухе при 400 °С в течение 1 ч составляет около 7%.

Полиарилаты горят, но не поддерживают горения. Полиарилаты, содержащие в макромолекуле хлор (до 13%) и фосфор, обладают повышенной огнестойкостью.

Широкие возможности направленного регулирования свойств полиарилатов открывает синтез смешанных полимеров на основе смеси нескольких хлорангидридов дикарбоновых кислот или бисфенолов и особенно синтез блок-сополимеров. Одним из ме-

тодов синтеза таких блок-сополимеров является получение их на основе заранее приготовленных олигомеров определенной молекулярной массы с различными функциональными группами. Полимеры с интересными свойствами получены при сочетании олигоарилатов с олигодиметилсилоксанами — поли(арилатдиметилсилоксаны), названные «силарами».



и олигоарилатов с олигоариленсульфоноксидами



и другие.

Пленки типа «силаров» обладают ценным комплексом физико-механических и газоразделительных свойств. Их разрывная прочность достигает в ряде случаев 50 МПа. Они имеют высокую эластичность и газопроницаемость, приближающуюся к газопроницаемости полидиметилсилоксана, но выгодно отличаются от него хорошей механической прочностью. Пленки «силар» с соотношением, например, $x:y=10:100$ обладают хорошими прочностью при растяжении и эластичностью как при повышенных температурах, так и после их длительного воздействия:

Температура, °С	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Удлинение при разрыве, %	
		относительное	остаточное
20	20	220	40
200	9	170	20
250	5	170	10
300	2	170	5
20 °С (после старения при 250 °С)			
—	20	150	40
в течение 5 сут	12	35	20
в течение 10 сут	12	25	7

Полиарилатариленсульфоноксиды при небольшом содержании ариленсульфоноксида [15% (масс.)] обладают высокой теплостойкостью, близкой к теплостойкости полиарилатов, но значительно более низкой по сравнению с ними вязкостью расплава, что существенно облегчает переработку таких блок-сополимеров.

Полиарилаты перерабатывают в изделия литьевым прессованием, литьем под давлением, экструзией, вихревым напылением, а также из раствора.

Физико-механические показатели полиарилата Ф-1, полученного литьем под давлением, и полиарилата Ф-2, полученного литьевым прессованием, приведены ниже:

	Ф-1	Ф-2
Плотность, кг/м ³	1300	1168
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	80	45
при сжатии	100	90
Относительное удлинение при разрыве, %	10	15
Модуль упругости, МПа	2000	4000

	Ф-1	Ф-2
Ударная вязкость, кДж/м ²	30—40	20—25
Твердость по Бриннелю, МПа	200—220	200—250
Водопоглощение за 24 ч, %	0,05	0,05

Такой неплавкий и нерастворимый полиарилат, как эконол, можно успешно переработать в монолитные изделия спеканием при 425—450 °С под давлением 35—140 МПа, а также методом высокоскоростнойковки. Покрытия из эконола можно получать плазменным (в атмосфере гелия) методом.

Высокая теплостойкость полиарилатов обуславливает широкие возможности применения этих полимеров как конструктивных изделий. Благодаря хорошим диэлектрическим свойствам их с успехом применяют в радио- и электротехнике (корпуса катушек, вводы, разъемы и т. п.).

На основе полиарилатов получают наполненные материалы, в том числе и антифрикционные, которые обладают низким коэффициентом трения и могут длительное время работать без смазки в условиях высоких температур (250 °С), вакуума и больших градиентов скоростей между трущимися поверхностями (подшипники скольжения и качения).

Растворимые полиарилаты на основе кардовых двухатомных фенолов (например, фенолфталеина) перерабатывают в волокнистые фильтрующие материалы, используемые для очистки газов, жидкостей и улавливания аэрозолей. В зависимости от эксплуатационных условий такие фильтрующие материалы можно использовать при температурах до 300 °С.

Экструзией или поливом из растворов получают теплостойкие полиарилатные пленки, которые применяются как электроизоляционные материалы. Полиарилаты используются также для изготовления лаков. Благодаря хорошей растворимости и совместимости с другими полимерами, кардовые полиарилаты применяют для получения композиционных материалов.

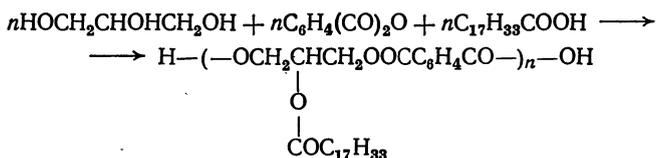
Ценные электроизоляционные и газоразделительные свойства поликонденсационных блок-сополимеров на полиарилатной основе обуславливают успешное использование таких полимеров в медицине (в частности, в качестве мембранных оксигенаторов крови), в электротехнике и других областях.

ТЕРМОАКТИВНЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

К термореактивным гетероцепным сложным полиэфирам относятся алкидные полимеры и ненасыщенные полиэфиры. Такое деление в известной степени условно, поскольку полимеры, которые обычно относят к алкидным, часто бывают модифицированы различного типа непредельными соединениями и в этом случае, по существу, являются ненасыщенными.

нему фталевый ангидрид. После растворения ангидрида реакционную смесь нагревают до 150—180 °С и при этой температуре процесс ведут до тех пор, пока кислотное число не достигнет 90—120 мг КОН/г полимера, а температура каплепадения (по Уббелоде) не составит 80—120 °С. После этого полимер сливают на противень, охлаждают и измельчают.

На первой стадии процесса образуются кислые эфиры, содержащие кислотные и гидроксильные группы, которые могут подвергаться дальнейшей этерификации сначала с получением полимеров линейного строения, а затем (при более высоких температурах) с превращением их в полимеры пространственного строения. Вторая стадия протекает значительно медленнее первой. Выделение воды начинается после завершения реакции примерно на 50%, после того как все ангидридные группы фталевого ангидрида практически израсходуются. Далее происходит этерификация карбоксильных групп спиртовыми. Вследствие большей реакционной способности α -гидроксильных групп глицерина в первую очередь образуются α -замещенные моно- и диэфиры, затем уже реагируют β -гидроксильные группы глицерина. При 75—80%-ной степени превращения (молекулярная масса 700—1100) происходит телеобразование. Преждевременного телеобразования можно избежать, вводя в реакционную смесь одноосновную кислоту, одноатомный спирт или другие добавки. При применении в качестве модифицирующих добавок ненасыщенных жирных кислот (например, олеиновой, линолевой) получают полиэфиры, содержащие в боковых ответвлениях двойные связи:



Глифталевые полимеры хорошо растворимы в циклогексаноне, спиртах, ацетоне, ряде сложных эфиров и нерастворимы в бензоле, петролейном эфире, ароматических углеводородах. Немодифицированные глифталевые полимеры имеют ограниченное применение из-за хрупкости, склонности к телеобразованию. Они отверждаются лишь при длительной выдержке при высокой температуре. Эти недостатки можно устранить путем синтеза модифицированных глифталевых полимеров. Получают три типа модифицированных глифталевых полимеров: тощие, средние и жирные, содержание модифицирующих масел в которых составляет 35—45, 46—55 и 56—70% (масс.) соответственно. Иногда получают сверхтощие (содержание масла до 34%) и очень жирные полимеры, содержание масла в которых составляет более 70% (масс.). По способности к высыханию алкидные полимеры подразделяют на высыхающие и невысыхающие.

Высыхающие полимеры содержат непредельные одноосновные жирные кислоты, входящие в состав высыхающих (льняное, тунговое, дегидратированное касторовое) или полувсыхающих (подсолнечное, соевое) масел. Такие алкидные полимеры в тонком слое способны отверждаться прямо на воздухе или в процессе сушки при 60—80 °С. Невысыхающие алкидные полимеры содержат насыщенные или только с одной двойной связью в молекуле одноосновные жирные кислоты, входящие в состав невысыхающих масел (кокосовое, касторовое). Эти алкидные полимеры не отверждаются в тонком слое даже при горячей сушке при температуре выше 120 °С.

Модифицированные глифталевые полимеры можно получать также перэтерификацией масла (например, типа льняного) глицерином и конденсацией неполных глицеридов с фталевым ангидридом. Для этого масло и глицерин нагревают при перемешивании в реакторе в присутствии оксида свинца (0,01—0,05% от массы масла) при 220—230 °С в течение 0,5—1 ч. Затем проводят поликонденсацию полученных неполных глицеридов с фталевым ангидридом при 250—260 °С. Процесс контролируют по кислотному числу реакционной смеси, которое к концу поликонденсации обычно составляет 20—25 мг КОН/г полимера.

В качестве спиртового компонента для синтеза алкидных полимеров применяют также пентаэритрит. Пентаэритрит, содержащий в молекуле равноценные первичные спиртовые группы, реагирует с двухосновными кислотами более энергично, чем глицерин, поэтому гелеобразование в этом случае наступает на более ранней стадии протекания реакции. Для предотвращения гелеобразования полипентаэритритфталаты модифицируют. Более высокая функциональность пентаэритрита по сравнению с глицерином позволяет применять для модификации алкидных полимеров масла в значительно больших количествах, заменять высыхающие масла полувсыхающими и даже невысыхающими, что придает покрытиям на основе таких полимеров повышенную эластичность. Скорость высыхания модифицированных алкидных полимеров зависит от содержания в них ненасыщенной кислоты. Для ускорения высыхания к ним прибавляют *сиккативы*.

Для синтеза алкидных полимеров в последнее время применяются также триметилпропан, триметилэтан, фталевый ангидрид частично заменяется пиромеллитовым, тримеллитовым и малеиновым ангидридом, терефталевой, изофталевой, дифеновой, фумаровой и другими кислотами, используются различные масла жирных кислот и продукты их переработки. Так, пленки алкидных полимеров на основе фталевого ангидрида, триметилпропана и триметилэтана обладают повышенными твердостью и эластичностью по сравнению с пленками полимеров на основе глицерина. Применение для синтеза алкидных полимеров вместо фталевого ангидрида изофталевой кислоты да-

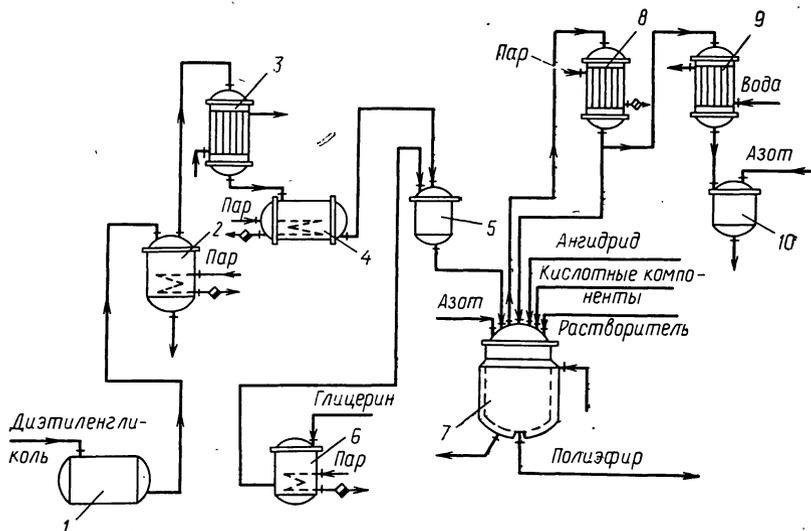


Рис. XIV.5. Схема производства полиэфиров:

1 — хранилище двухатомного спирта; 2 — перегонный аппарат; 3 — холодильник кожухотрубный; 4 — приемник; 5 — мерник; 6 — подогреватель глицерина; 7 — реактор; 8, 9 — холодильники; 10 — сборник конденсата.

ет возможность получать на основе этих полимеров лаки воздушной сушки с меньшей продолжительностью высыхания, большими ударной вязкостью, сопротивлением к истиранию и твердостью. Алкидные полимеры, синтезированные из терефталевой и изофталевой кислот, характеризуются большей теплостойкостью, чем соответствующие полимеры ортофталевой кислоты.

Покрyтия из алкидных полимеров, содержащих пиромеллитовую кислоту, обладают большей твердостью и быстрее высыхают, чем покрyтия из алкидных полимеров фталевой или изофталевой кислот. Алкидные полимеры на основе хлорэндикового ангидрида имеют пониженную горючесть.

На основе хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот, бисфенолов и многоатомных спиртов, содержащих в молекуле более двух гидроксильных групп, таких, как глицерин, триметилпропан, триметилэтан, флороглюцин, получены полиэфирь повышенной теплостойкости.

Технологические процессы и аппаратурное оформление производства различных алкидных полимеров, получаемых равновесной поликонденсацией, практически аналогичны (рис. XIV.5), но различаются природой исходных мономеров, наличием или отсутствием растворителя, а, следовательно, и режимами.

Ниже приведены физико-механические показатели алкидных полимеров общего назначения:

Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	21—28
при сжатии ;	112—140

при изгибе	490—700
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,6—1,9
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹²
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,050—0,060
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	6,0—6,5
Водопоглощение за 24 ч, %	0,08—0,10
Максимальная температура эксплуатации, °С	176

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Хотя первые ненасыщенные полиэфирсы фумаровой и малеиновой кислот были получены около девяносто лет тому назад, впервые производство этих полимеров было начато в начале сороковых годов. Важным этапом, способствующим широкому практическому применению полималеинатов и полифумаратов, явилось открытие способности этих полимеров сополимеризоваться с виниловыми мономерами с получением ценных конструкционных материалов.

В сороковые годы появились сообщения о производстве полимеров полимеризацией и сополимеризацией диаллилфталата и других алиловых сложных эфиров. С 1947—1948 гг. в Советском Союзе техническое значение приобрели полиэфиракрилаты — полимеры, синтезируемые полимеризацией олигомерных эфиров с концевыми акрильными, метакрильными и другими ненасыщенными группами.

Полималеинаты и полифумараты

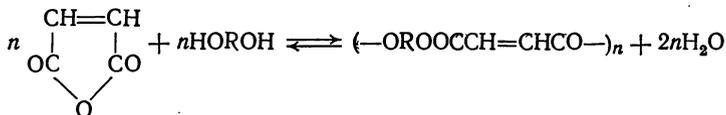
Наибольшее применение нашли ненасыщенные полиэфирсы, получаемые поликонденсацией ненасыщенных дикарбоновых кислот, чаще всего малеиновой и фумаровой с многоатомными спиртами.

Обычно эти ненасыщенные полиэфирсы используют в виде их 60—75%-ных растворов в различных мономерах, при сополимеризации с которыми они образуют неплавкие и нерастворимые полимеры пространственного строения. Такие растворы ненасыщенных полиэфиров в неопределенных мономерах называют *ненасыщенными полиэфирными смолами*. Использование ненасыщенных полиэфиров в виде их растворов обеспечивает, во-первых, более полное отверждение ненасыщенного полиэфира, а, во-вторых, понижает вязкость ненасыщенных полиэфиров, облегчая их применение в качестве связующего для армированных материалов.

Ненасыщенные полиэфирные смолы отличаются от многих других термореактивных полимеров тем, что они способны отверждаться при комнатной или сравнительно невысокой температуре без выделения каких-либо побочных продуктов. Это позволяет изготавливать из них изделия (в частности, армированные пластики) при низких давлениях, что имеет большое значение

ние как с экономической, так и с технологической точек зрения.

Ненасыщенные полиэфирные смолы получают в две стадии. Вначале осуществляют поликонденсацию малеиновой или фумаровой кислот или их смеси с модифицирующей насыщенной дикарбоновой кислотой с каким-либо гликолем (Этиленгликолем, диэтиленгликолем, пропиленгликолем, триэтиленгликолем, бутиленгликолем или их смесями). Реакцию проводят в расплаве исходных компонентов при 170—230 °С в инертной среде или при более низких температурах (160—195 °С) в присутствии растворителей, образующих азеотропные смеси (например, ксилол) с выделяющейся в процессе реакции водой:



Следует учитывать, что при поликонденсации, в зависимости от условий проведения процесса происходит в большей или меньшей степени изомеризация цис-изомерных малеиновых звеньев в более устойчивые транс-изомерные фумаратные звенья, содержание которых в конечном продукте определяет многие его свойства (твёрдость, теплостойкость и др.). По существу, при использовании в поликонденсации в качестве кислотного агента малеиновой кислоты получают полиэфир, представляющие собой разнородные полимеры, которые являются сополимерами малеиновой и фумаровой кислот. Степень превращения зависит как от природы гликоля, так и от условий поликонденсации и может достигать 70—90%.

Для облегчения удаления воды реакционную массу перемешивают, а в конце реакции нагревают в вакууме. Чтобы ускорить процесс, иногда используют катализаторы (соли металлов, минеральные и органические кислоты, например *n*-толуолсульфокислоту, и др.).

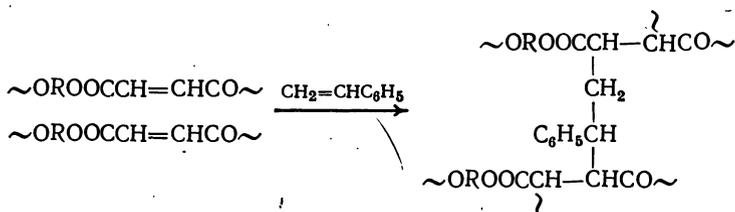
Скорость поликонденсации зависит от состава исходных веществ. В реакциях малеинового ангидрида с различными гликолями активность гликолей возрастает в последовательности: 1,2-пропиленгликоль < диэтиленгликоль < этиленгликоль. В среднем продолжительность поликонденсации в зависимости от природы исходных мономеров и условий проведения процесса составляет 6—20 ч, кислотное число получаемого полимера равно 25—45 мг КОН/г полимера. Молекулярную массу полимера можно регулировать введением на определенной стадии процесса в реакционную смесь монокрбонных кислот или одноатомных спиртов (например, уксусный ангидрид, циклогексанол). В ряде случаев такая добавка улучшает последующую совместимость ненасыщенного полиэфира с мономером. Синтез ненасыщенных полиэфиров обычно осуществляют в аппаратах из нержавеющей стали или эмалированных. Технологическая схема производства аналогична получению других полиэфиров,

синтезируемых по реакции равновесной поликонденсации (см. рис. XIV.5).

Следующей стадией приготовления ненасыщенных полиэфирных смол является растворение ненасыщенного полиэфира в мономере. В качестве мономеров чаще всего применяют стирол. Кроме него используют винилтолуолы, метилметакрилат, акрилонитрил, диаллилфталат, триаллилцианурат, олигоэфиракрилаты и др.

Совмещение ненасыщенного полиэфира с мономером осуществляют в смесителях, обычно превышающих объем реактора в 2—4 раза. Поскольку при комнатной температуре ненасыщенный полиэфир медленно растворяется в мономере, растворение лучше проводить в полиэфире, охлажденном после реакции до 70 °С, вводя в него для предотвращения полимеризации в качестве ингибитора около 0,02% гидрохинона (от массы полимера). Сначала в смеситель заливают мономер, затем при перемешивании вводят ненасыщенный полиэфир и после получения однородного раствора смесь охлаждают и фильтруют.

Сополимеризацию ненасыщенного полиэфира с мономером проводят в присутствии различных инициаторов (пероксида бензоила, пероксида *трет*-бутила, пероксида циклогексанона, пероксида дикумила, гидропероксиддикумила, пероксида лаурила и др.). Иногда в систему вводят ускорители, способствующие распаду инициатора при более низких температурах. В качестве ускорителей применяют третичные ароматические амины (диметиланилин, диэтиланилин и др.), меркаптаны, соли жирных и нафталиновых кислот и металлов переменной валентности и др. При сополимеризации ненасыщенного полиэфира с мономером образуется полимер пространственного строения:



Степень сшивания в таком продукте, а следовательно, и его свойства регулируют, во-первых, количеством двойных связей в самом полиэфире, что можно сделать путем синтеза смешанных Полиэфиров (заменяя часть ненасыщенной дикарбоновой кислоты насыщенной дикарбоновой кислотой) и, во-вторых, количеством сшивающего агента.

Большое влияние на свойства ненасыщенных полиэфиров оказывает строение сшивающего мономера. Замена стирола диаллилфталатом и особенно триаллилциануратом позволяет значительно изменять теплостойкость получаемых продуктов.

Свойства ненасыщенных полиэфиров можно варьировать и путем изменения их химического строения. Замена при синтезе полиэфира части малеинового ангидрида на полиметиленовые дикарбоновые кислоты (адипиновую, себациновую), добавка к реакционной смеси длинноцепных монокарбоновых кислот (например, жирных кислот льняного масла), использование вместо этиленгликоля диэтиленгликоля способствуют увеличению гибкости полиэфирной цепи.

Значительное количество выпускаемых в настоящее время промышленностью ненасыщенных полиэфиров составляют смешанные полиэфиры гликолей с малеиновым и фталевым ангидридами. Наличие в составе этих полиэфиров остатков фталевой кислоты улучшает их механические и электроизоляционные свойства. Ненасыщенные полиэфиры на основе пропиленгликоля, малеинового ангидрида и изофталевой кислоты имеют более высокие значения разрушающего напряжения при растяжении и модуля упругости при изгибе, меньшее водопоглощение, лучшую химическую стойкость и термостойкость, чем полиэфиры на основе фталевой кислоты.

При применении для получения ненасыщенных полиэфиров фумаровой и малеиновой кислот в качестве гидроксилсодержащего компонента продукта взаимодействия дифенилолпропана с пропиленоксидом образуются полиэфиры, которые при отверждении стиролом, дают материалы с высокими прочностью на изгиб (110 МПа), химической стойкостью и незначительным водопоглощением. Синтезированы также термореактивные полиарилаты на основе хлорангидридов фумаровой кислоты или их смеси с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот и бисфенолов повышенной тепло- и термостойкости.

Вводя в состав композиций на основе ненасыщенных полиэфиров различные неорганические соединения сурьмы, фосфора, хлорированных парафинов, полифенилов и т. п. или применяя для их синтеза такие галогенсодержащие компоненты, как ангидриды тетрахлорфталевой, тетрабромфталевой, дибромфталевой, хлорэндиковой (гексахлорэндометиленфталевой) кислот, производные фосфиновой кислоты, дихлоргидрин пентаэритрита и другие, можно значительно повысить их огнестойкость. Чаще всего для синтеза самозатухающих полиэфиров применяется хлорэндиковый ангидрид.

В промышленности выпускается большое число ненасыщенных полиэфиров различных марок, различающихся по свойствам и назначению.

Отвержденные полиэфиры являются твердыми прозрачными или непрозрачными материалами. Прозрачные материалы способны пропускать до 92% света. Они устойчивы к действию минеральных и органических кислот, растворам солей, многих растворителей, бензина, масел; нестойки к действию щелочей, горячих кислот, хлорированных углеводов.

Ниже приведены некоторые показатели свойств отвержденного полиэфира марки ПН-1:

Плотность при 20 °С, кг/м ³	1210—1250
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	70—100
Модуль упругости при изгибе, МПа	2200—2800
Ударная вязкость, кДж/м ²	6—12
Твердость по Бриннелю, МН/мм ²	140—180
Теплостойкость по Вика, °С	85—120
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	1·10 ¹² —5·10 ¹³
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	4,4—5,2
Электрическая прочность, кВ/мм	13—19

Практический интерес представляют и азотсодержащие ненасыщенные полиэферы на основе малеинового ангидрида, модифицирующей дикарбоновой кислоты (фталевого ангидрида, адипиновой кислоты и др.), гликоля обычного типа (этиленгликоль, диэтиленгликоль) и двухатомного спирта, содержащего в своем составе третичный азот, в частности, N-фенил-бис(β-оксиэтил)амина. Наличие в реакционной смеси такого азотсодержащего двухатомного спирта позволяет сократить продолжительность поликонденсации в производственных условиях в 1,5—2 раза и тем самым увеличить производительность установок по синтезу ненасыщенных полиэфиров на 30—40%. Такие азотсодержащие ненасыщенные полиэферы отличаются повышенной совместимостью со стиролом, легче отверждаются, а отвержден-

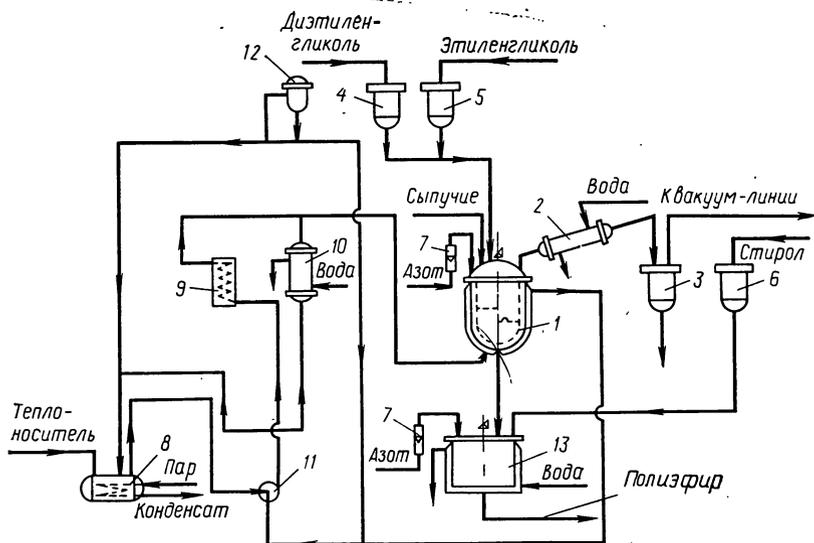


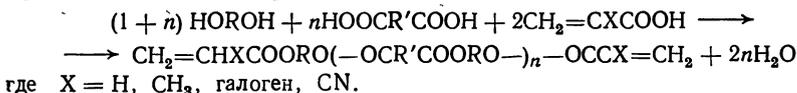
Рис. XIV.6. Схема производства ненасыщенных азотсодержащих полиэфиров: 1 — реактор; 2 — холодильник; 3 — сборник конденсата; 4 — объемный мерник для диэтиленгликоля; 5 — объемный мерник для этиленгликоля; 6 — объемный мерник для стирола; 7 — ротаметр; 8 — емкость для теплоносителя; 9 — электроподогреватель; 10 — холодильник; 11 — насос для теплоносителя; 12 — расширительная емкость; 13 — аппарат для растворения полиэфира в стироле.

ные продукты характеризуются высокими физико-механическими показателями. На рис. XIV.6 приведена технологическая схема производства азотсодержащих ненасыщенных полиэфиров.

Ненасыщенные полиэферы получают в промышленности в основном периодическим способом. Это обусловлено, прежде всего, большим марочным ассортиментом полиэфиров, получаемых из разнообразного сырья при различных режимах. Однако реализация непрерывных методов синтеза ненасыщенных полиэфиров несомненно позволит значительно интенсифицировать процесс. Так, запатентован непрерывный способ получения полиэфиров в тонком слое. Реакционную смесь при 200 °С непрерывно подают в реактор, в котором она распределяется в виде тонкой пленки. Вода удаляется посредством продувки реактора инертным газом. Предложены также различные варианты каскадного метода. При этом в качестве реактора можно использовать последовательно расположенные тарельчатые колонны, через которые с постоянной скоростью проходит реакционная смесь, и в которых поддерживается температура от 180 до 260 °С. Пары органической жидкости (толуол, гептан и др.), облегчающей удаление из сферы реакции воды, выделяющейся в процессе синтеза, пропускают противотоком. Средняя продолжительность синтеза по этому методу полипропиленгликольмалинатфталата составляет при 210 °С всего 2 ч 15 мин.

Другие типы ненасыщенных полиэфиров

В технике с 50-х годов получили распространение полиэфир-акрилаты — ненасыщенные полиэферы, синтезируемые поликонденсацией многоатомных спиртов, непредельных алифатических кислот акрилового ряда и предельных алифатических или ароматических дикарбоновых кислот:



Реакция проводится в среде инертных растворителей в присутствии катализаторов кислотного типа, ингибиторов полимеризации. Вода в ходе процесса выводится из сферы реакции азеотропной отгонкой с возвратом растворителя. Процесс протекает при умеренных температурах (80—140 °С) с большими скоростями и глубиной превращения.

Аппаратурное оформление процесса довольно несложно, так как низкомолекулярные продукты реакции удаляются не из вязкой среды или при высоких температурах и в вакууме, а путем азеотропной отгонки с кипящим растворителем. Протекание процесса контролируется по количеству выделяющейся воды и изменению содержания непрореагировавших кислот.

Одним из методов синтеза полиэфиракрилатов является межфазная поликонденсация. Реакция осуществляется между хлорангидридами двух- и моноосновных кислот, растворенных в органическом растворителе (бензол, толуол и т. п.), и гликолями или растворенными в воде бисфенолами в присутствии оснований.

Олигомерные полиэфиракрилаты — это жидкие или низкоплавкие вещества с молекулярной массой 300—5000. Полимеризуясь в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, они превращаются в неплавкие и нерастворимые трехмерные полимеры. В зависимости от химического строения исходного олигомера полиэфиракрилаты представляют собой твердые стеклообразные или эластичные материалы. Они способны к сополимеризации с различными мономерами (стирол, метилметакрилат и др.), а также с полиэфирмалеинатами.

В промышленности выпускаются различные марки полиэфиракрилатов и композиций на их основе, химическая природа и свойства которых зависят от ряда факторов: строения исходных дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов, числа функциональных групп гидроксил- и карбоксилсодержащих реагентов, соотношения исходных веществ, природы регуляторов цепи, природы групп, способных к полимеризации и др.

Ниже приведены показатели некоторых физико-механических свойств отвержденного полиэфиракрилата МДФ-2:

Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	86
при сжатии	220
при статическом изгибе	160
Относительное удлинение при разрыве, %	15
Ударная вязкость, кДж/м ²	10
Твердость по Бринеллю, МПа	90

При полимеризации аллиловых эфиров многоосновных кислот в присутствии пероксидов, азосоединений и других инициаторов образуются ненасыщенные полиэферы, обладающие комплексом ценных свойств. Реакция протекает по радикальному механизму и подчиняется закономерностям радикальной полимеризации. Так как в исходных веществах имеется по две (диаллилфталат, диаллиловые эфиры полиметиленовых дикарбоновых кислот) и более двойных связей (триаллиловый эфир пентатрикарбоновой кислоты, триаллилцианурат, триаллиловый эфир трикарбаллиловой кислоты), в результате реакции образуются трехмерные неплавкие и нерастворимые α -полимеры, которые получают из β -полимеров — первичных растворимых низкомолекулярных продуктов полимеризации.

Диаллиловые эфиры в отсутствие инициаторов даже при 100 °С полимеризуются очень медленно. Так, при 100 °С диаллилмалеинат теряет текучесть лишь после 25 ч нагревания, диаллилфталат — после 65 ч, а диаллиладипинат и диаллилсебацинат не полимеризуются даже после нагревания в течение

250 ч. В присутствии 0,5—1,5% пероксида бензоила полимеризация происходит быстро, приводя к образованию прозрачных нерастворимых продуктов. Свойства полидиаллилзофталата обычно несколько лучше, чем у полидиаллилфталата. Некоторые свойства литьевого полидиаллилзофталата приведены ниже:

Плотность при 25 °С, кг/м ³	1264
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	30
при изгибе, МН/м ²	50—60
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,5
Твердость по Роквеллу	M119—M121
Водопоглощение за 24 ч при 25 °С, %	0,1
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	3,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,008
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	3,9·10 ¹⁵
Электрическая прочность, кВ/мм	17,2
Дугостойкость, с	123—128

Диаллилфталаты широко используются вместо стирола для сополимеризации с ненасыщенными олигомерами для повышения термостойкости.

Синтезированы также термореактивные теплостойкие полиарилаты на основе аллилзамещенных бисфенолов, например на основе диаллилдиана.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Ненасыщенные полиэфирные применяются главным образом в качестве связующего для изготовления различного вида армированных пластиков и, прежде всего, стеклопластиков. Для изготовления стеклопластиков на основе ненасыщенных полиэфиров и изделий из них с успехом применяются различные методы: контактное формование и напыление, прессование и литье под давлением, протяжка пропитанного полиэфиром стекложгута через формующую фильеру, вакуумная пропитка стекловолоконистого наполнителя в замкнутой форме, непрерывное формование профильных и листовых материалов, заливка и центробежное литье и другие.

В качестве наполнителей при изготовлении слоистых пластиков используются: стеклянное волокно, стеклянные, синтетические, хлопчатобумажные ткани, слюдяная мука, целлюлоза, каолин, мел, диоксид кремния и др.

Ненасыщенные полиэфирные широко применяются в судостроении и автомобильной промышленности, авиации и ракетной технике, машиностроении, химической промышленности, приборостроении, строительстве, электротехнике и электронике, мебельной промышленности и во многих других. Так, из полиэфирных стеклопластиков изготавливают корпуса судов, катеров, яхт, шлюпок, машин, химическую аппаратуру, контейнеры, раз-

личные трубы, покрытия общественных и промышленных зданий, навесы, балконные и лестничные ограждения, двери, карнизы, перегородки, спортивный инвентарь и др.

Алкидные полимеры широко применяются в качестве лаковых покрытий и эмалей в лакокрасочной промышленности (около 70% от общего производства этих материалов). Полиэфирные лаки холодной и горячей сушки с успехом используются для отделки металлических поверхностей, мебели, корпусов радиоприемников и телевизоров и др. Полиэфирные покрытия отличаются высокими механической прочностью, твердостью, блеском и стойкостью к действию воды, бензина, масла, разбавленных кислот.

Термореактивные полиэфирные смолы широко используются в промышленности в качестве электроизоляционных пропиточных составов различных классов нагревостойкости, теплостойких заливочных компаундов, герметизирующих материалов для полупроводниковых приборов, электроизоляционных наполненных пресс-материалов и т. д., а также в клеевых композициях, для заливки, консервации и длительного хранения медицинских и биологических препаратов и во многих других областях.

Термореактивные гидроксилсодержащие полиарилаты можно с успехом применять для изготовления жестких, теплостойких пенопластов. Ненасыщенные полиарилаты могут быть использованы для получения теплостойких (до 300 °С) стеклопластиков конструкционного назначения.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Токсическое действие различных полиэфиров определяется свойствами самих полимеров, исходными веществами для их получения и всякого рода добавками.

Из многоатомных спиртов наиболее токсичен этиленгликоль. Вдыхание паров этиленгликоля обычно не приводит к острым отравлениям (мало летуч), но хронические отравления возможны. При попадании внутрь действует как сосудистый и протоплазмальный яд, действует на центральную нервную систему и почки. При воздействии паров происходит раздражение глаз, верхних дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,1 мг/м³. Токсичны также вещества, образующиеся из этиленгликоля в организме, в частности, щавелевая кислота. Токсическое действие других гликолей подобно действию этиленгликоля, но выражено слабее.

Бисфенолы могут вызывать дерматоз, раздражать дыхательные пути, вызывать тошноту, головную боль.

Многоосновные кислоты и их производные, особенно хлорангидриды, действуют раздражающе; в ряде случаев они обладают и общетоксическим действием. Предельно допустимая кон-

центрация в воздухе малеинового и фталевого ангидридов — 1 мг/м^3 ; диметилтерефталата — $0,1 \text{ мг/м}^3$. Фосген — сильнодействующее отравляющее вещество удушающего действия, концентрация $0,1—0,3 \text{ мг/л}$ в течение 15 мин смертельна.

Токсичность большинства самих полиэфиров мала. Однако в ряде случаев отмечалось раздражающее действие порошкообразных полимеров. При работе с ненасыщенными полиэфиром необходимо учитывать возможность наличия в них стирола, ряда других непредельных мономеров, органических пероксидов и др. Так, пары стирола оказывают наркотическое и сильно раздражающее действие, неблагоприятно действуют на нервную систему, кровь и кроветворные органы. Предельно допустимая концентрация паров 5 мг/м^3 .

Производство полиэфиров, связанное с использованием таких веществ, как этиленоксид, стирол, пероксиды и других, относится к категории взрыво- и пожароопасных. Так, температура вспышки этиленоксида менее 0°C , пределы взрываемости паров в смеси с воздухом составляют $3—100\%$ (об.), температура вспышки стирола 31°C ; пределы взрываемости смесей стирола с воздухом $1,1—7,5\%$ (об.). Горящий этиленоксид тушат диоксидом углерода, тетрахлоридом углерода. При тушении водой количество ее должно составлять не менее 22 объемов на 1 объем этиленоксида.

Ненасыщенные полиэфиром необходимо хранить в хорошо герметизированной таре в помещениях с освещением и электрооборудованием во взрывобезопасном исполнении; источники открытого огня и искрение недопустимы. Большие емкости для хранения целесообразно заземлять. Органические пероксиды, гидропероксиды, этиленоксид рекомендуется хранить в неотопляемых помещениях.

Пылевоздушные смеси твердых мономеров и полиэфиров также взрывоопасны. Например, нижний предел взрываемости на воздухе мелкодисперсной терефталевой кислоты 40 г/м^3 ; с точки зрения техники безопасности предпочтительней использовать крупнодисперсную кислоту или кислоту в гранулированном или таблетированном виде.

Нижние пределы взрываемости пылевоздушных смесей полиарилатов марок Ф-1 и Ф-2 составляют $20,8$ и $15,6 \text{ г/м}^3$ соответственно, а температура воспламенения 890 и 850°C . При сушке, встряхивании, пересыпании и транспортировании по трубопроводам токодисперсных порошков полиэфиров могут возникать заряды статического электричества; необходимо заземление оборудования и коммуникаций.

Предупредительными мерами защиты при производстве полиэфиров и работе с ними является: герметизация оборудования, устройство общеобменной и местной вентиляции, снабжение помещений средствами пожаротушения (пенными и углекислотными огнетушителями, песком и т. п.) а также индивидуальные средства защиты (перчатки, фартуки, фильтрующие

противогазы, халаты и т. п.), предупреждение образования взрывоопасных воздушных смесей, влажная уборка рабочих помещений.

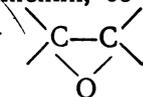
ЛИТЕРАТУРА

- Аскадский А. А. Физико-химия полиарилатов. М., Химия, 1968. 214 с.
- Бэниг Г. В. Ненасыщенные полиэфирсы. Пер. с англ./Под ред. Л. Г. Седова. М., Химия, 1968. 254 с.
- Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., Химия, 1983. 256 с.
- Бюллер Г. К. Тепло- и термостойкие полимеры. Пер. с нем./Под ред. Я. С. Выгодского. М., Химия, 1984. 1056 с.
- Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М., Наука, 1977. 301 с.
- Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., Наука, 1969. 416 с.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Полиарилаты. М., Наука, 1964. 67 с.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972. 695 с.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., Наука, 1968. 414 с.
- Кузнецов Е. В., Прохоров И. П., Файзуллина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1976, с. 73.
- Мономеры для поликонденсации/Под ред. Т. Кемпбелла и Дж. Стилла. Пер. с англ. М., Мир, 1976. 632 с.
- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977, с. 238—261.
- Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. М., Химия, 1976. 271 с.
- Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфирсы. М., Химия, 1977. 231 с.
- Чегола А. С. — В кн.: Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин 15—18 мая, 1974 г. Препринты 18, с. 119; Калинин, 1981 г. Препринты т. I, с. 3.
- Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. Пер. с англ./Под ред. Г. С. Колесникова. М., Химия, 1967. 229 с.

Глава XV.

ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Эпоксидные полимеры получают из различных соединений, содержащих реакционноспособную эпоксидную группу



или α -оксидный цикл.

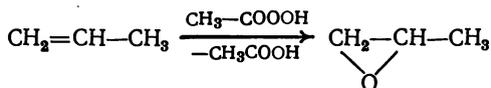
В напряженных циклах с сильно искаженными валентными углами возникает внутренний электронный дефицит, приводящий к неравномерному распределению электронной плотности. Следствием этого является значительная делокализация электронной пары кислорода. За счет высокой реакционной способ-

ности эпоксидные группы легко вступают в различные реакции присоединения с веществами, содержащими подвижный атом водорода.

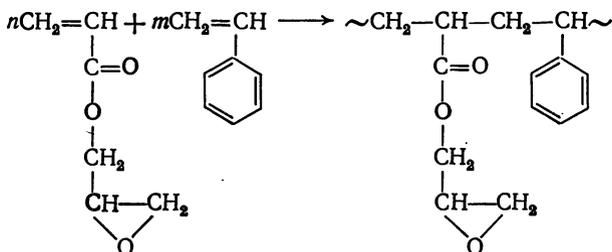
В промышленности эпоксидные полимеры получают тремя методами:

1) взаимодействием протонодонорных соединений (двух- и многоатомных фенолов, спиртов, аминов, кислот) с эпихлоргидрином и последующей регенерацией эпоксидной группы на стадии дегидрохлорирования;

2) эпексидированием непредельных соединений, которое можно проводить с помощью органических надкислот (надуксусная, надмуравьиная), пероксидов и гидропероксидов кислот



3) полимеризацией и сополимеризацией непредельных мономеров, содержащих эпексидные группы



Второй метод широко применяется для получения эпексидных производных циклоалифатических соединений и эпексидных каучуков.

По третьему методу получают высокомолекулярные эпексидные полимеры.

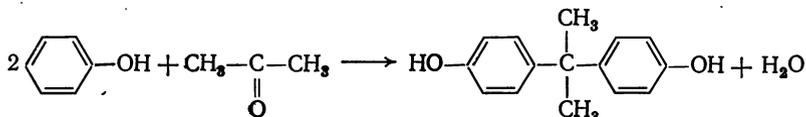
Обычно эпексидные полимеры выпускаются сравнительно небольшой молекулярной массы; под влиянием взаимодействующих с ними химических веществ они переходят в неплавкое и нерастворимое состояние и приобретают комплекс ценных свойств.

Сырье для производства эпексидных полимеров

Наибольшее распространение в настоящее время получили эпексидные полимеры на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана и эпихлоргидрина.

4,4'-Дигидроксибензилпропан (дифенилолпропан, бисфенол А, диан) — кристаллический порошок белого цвета, растворимый в спирте, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, эфире, бензоле: т. кип. равна 251—252 °С.

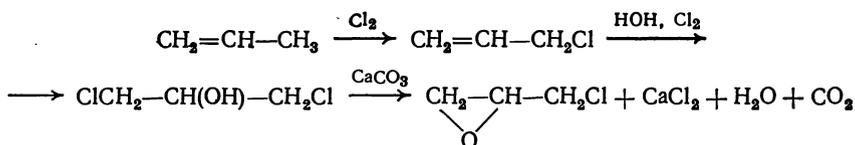
Дифенилолпропан получают непрерывным способом конденсацией ацетона и фенола в присутствии серной кислоты или боргалогенидов



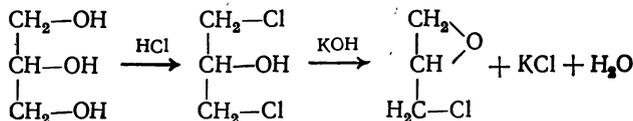
Вода, выделяющаяся в ходе реакции, и избыток ацетона отгоняются, а дифенилолпропан кристаллизуется. Кристаллы отделяются и очищаются промывкой фенолом на центрифуге. Далее кристаллы расплавляются, плав обезфеноливается и из него выделяется чистый продукт. После промывки фенол рекуперируется и используется в повторном цикле.

Эпихлоргидрин — бесцветная прозрачная жидкость, не смешивающаяся с водой, но смешивающаяся с бензолом, толуолом, ацетоном, спиртом и другими растворителями. Т. кип. эпихлоргидрина 115—116°C, плотность (при 20°C) 1175—1185 кг/м³, показатель преломления $n_D^{20} = 1,4382$.

Наиболее перспективным является получение эпихлоргидрина из пропилена. По этому методу высушенный газообразный пропилен подается в реактор, в котором смешивается с хлором до образования аллилхлорида. После очистки аллилхлорид диспергируется в воде, смесь охлаждается и вторично обрабатывается хлором до получения дихлорпропанола, который, взаимодействуя с известковым шламом, образует эпихлоргидрин:



По другому методу эпихлоргидрин получают из глицерина. Глицерин нагревают с соляной кислотой и полученный дихлорпропанол обрабатывают щелочью, превращая его в эпихлоргидрин:



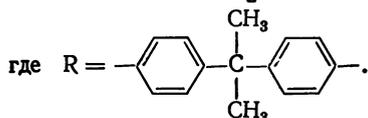
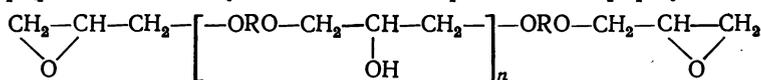
Большое влияние на стабильность свойств эпоксидных олигомеров оказывает чистота исходного сырья. Присутствие примесей вызывает значительные колебания технологических физико-механических характеристик полимеров, затрудняет внедрение механизированных и автоматизированных процессов переработки олигомеров.

Реакции образования эпоксидных олигомеров

Взаимодействие эпихлоргидрина с дифенилолпропаном происходит в присутствии основного катализатора, увеличивающего их нуклеофильность.

Реакция образования эпоксидных олигомеров на основе дифенилолпропана представляет собой последовательное чередование актов присоединения эпоксидной группы к фенольному компоненту и регенерирования эпоксидной группы при дегидро-

хлорировании с получением олигомеров общей формулы

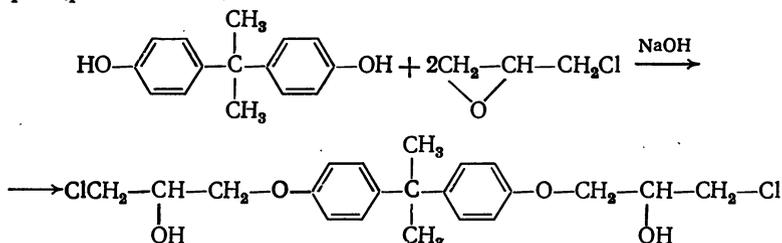


В зависимости от условий проведения процесса значение n изменяется от 0 до примерно 200 (с увеличением n вязкость олигомера возрастает).

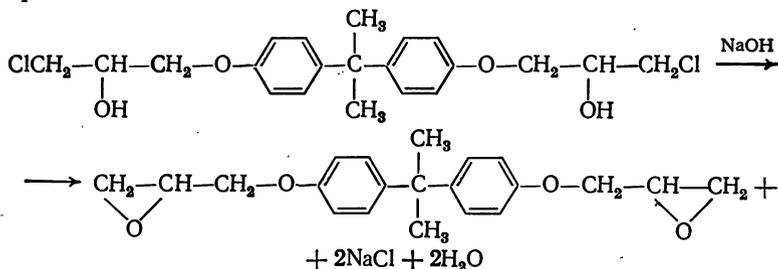
Эпоксидные олигомеры относятся к простым полиэфирам с боковыми гидроксильными группами (число которых в молекуле соответствует коэффициенту n) и двумя концевыми эпоксидными группами.

Реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуются олигомеры — низкомолекулярные продукты, известные под названием — *эпоксидных смол*. Щелочь катализирует реакцию присоединения дифенилпропана к эпоксидной группе и одновременно связывает выделяющийся хлористый водород.

Образование линейных эпоксидных олигомеров протекает по следующей схеме. Вначале происходит взаимодействие гидроксильных групп дифенилпропана с эпоксидной группой эпихлоргидрина:

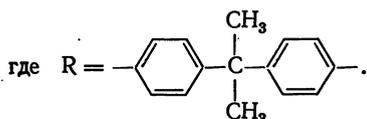
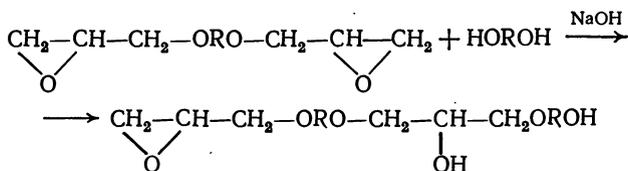


Реакция протекает с выделением теплоты ($\Delta H = -71,5$ кДж/моль). Образовавшийся хлоргидрин гликоля содержит вторичный гидроксил в α -положении к атому хлора. При таком сочетании функциональных групп легко отщепляется хлористый водород и образуется новая эпоксидная группа по механизму нуклеофильного замещения галогена алколят-ионом:

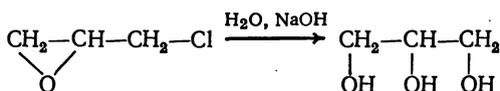


Дегидрохлорирование протекает с поглощением теплоты ($\Delta H = 118$ кДж/моль). Суммарный тепловой эффект поликонденсации равен $\Delta H = -17$ кДж/моль.

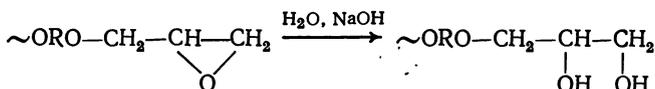
Глицедиловые эфиры дифенилолпропана благодаря наличию эпоксидных групп способны реагировать с фенольным компонентом с образованием линейного олигомера:



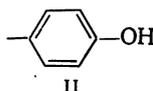
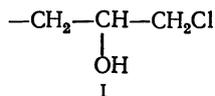
Эпоксидные олигомеры получают в относительно мягких условиях (при $70-80^\circ\text{C}$), однако процесс может сопровождаться протеканием побочных реакций, приводящих как к уменьшению молекулярной массы олигомера, так и к изменению его строения. К таким реакциям в первую очередь можно отнести гидролиз эпихлоргидрина и концевых эпоксидных групп растущих макромолекул. Гидролиз эпихлоргидрина протекает с образованием глицерина:



В результате гидролиза концевых эпоксидных групп образуются гликолевые фрагменты на концах растущей цепи



Обычно реакция между эпихлоргидрином и дифенилолпропаном протекает с образованием простых эфиров, содержащих на конце хлоргидринные (I) или фенольные группы (II):



За счет взаимодействия концевых эпоксидных групп с вторичными гидроксильными группами олигомера могут образовы-

дой для удаления NaCl. После чего толуол отгоняют под вакуумом при 140—150 °С.

Полученный продукт представляет собой вязкий низкомолекулярный олигомер с высоким содержанием эпоксидных групп.

Синтез олигомеров средней молекулярной массы, высокомолекулярных и «фенокси-смола» проводится в гетерофазной системе в водно-органической среде в присутствии растворителя или без него. В качестве растворителя используют изопропиловый или бутиловый спирт.

Эпоксидные олигомеры средней и высокой молекулярной массы можно получать также «методом сплавления» — взаимодействием низкомолекулярных олигомеров с дифенилолпропаном. Процесс проводится в расплаве при 160—210 °С, часто в присутствии катализаторов — третичных аминов. Такие олигомеры отличаются широким молекулярно-массовым распределением. Получение средне- и высокомолекулярных олигомеров методом гетерогенной конденсации осуществляется в настоящее время периодическим и непрерывным способами, причем первый является наиболее распространенным.

Технологическая схема производства среднемолекулярного эпоксидного олигомера гетерофазной конденсацией в отсутствие растворителя периодическим способом приведена на рис. XV.1.

В реактор 7, снабженный паровой рубашкой, загружают дифенилолпропан и эпихлоргидрин. Реакционную массу нагревают до 50 °С и постепенно, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше указанной, загружают 15%-ный водный раствор едкого натра. Из-за возможного перегрева реакционной массы (реакция экзотермична) реактор охлаждают водой. По окончании загрузки NaOH температуру постепенно повышают до 70—80 °С и ведут процесс в течение заданного времени. Затем в реактор 7 добавляют толуол, перемешивают при 30—55 °С (до полного растворения олигомера) и реакционной массе дают отстояться, в результате чего она расслаивается: верхний слой — раствор олигомера в толуоле, нижний — водносолевой слой. Нижний слой отделяют, а оставшийся раствор олигомера нейтрализуют диоксидом углерода. Далее проводят осушку раствора олигомера отгонкой от него оставшейся воды в разделительный сосуд 8 в виде азеотропной смеси с толуолом. Осушенный олигомер сливают из реактора в емкость 13 и оттуда насосом 15 передают на фильтрацию (схема предусматривает возможность многократной фильтрации до отсутствия ионов хлора). Для выделения олигомера из толуольного раствора толуол отгоняют в тонкоплочном роторном испарителе 5, работающем в непрерывном режиме под вакуумом при 120 °С. В испаритель раствор олигомера подают из сборников 18 и 19 с помощью дозирочного насоса 20 через подогреватель 4. Отогнанный толуол собирают в приемниках 11, 12, олигомер — в сборниках 9 и 10, из которых его направляют на фасовку.

По непрерывному способу конденсацию эпихлоргидрина и дифенилолпропана проводят в аппаратах колонного типа в присутствии растворителей. Это позволяет резко сократить продолжительность конденсации и проводить процесс в гомогенной среде. Кроме того, в присутствии таких растворителей, как изопропиловый спирт, избыток эпихлоргидрина не омыляется полностью до глицерина, и, таким образом, он может быть использован для последующей конденсации, что значительно повышает

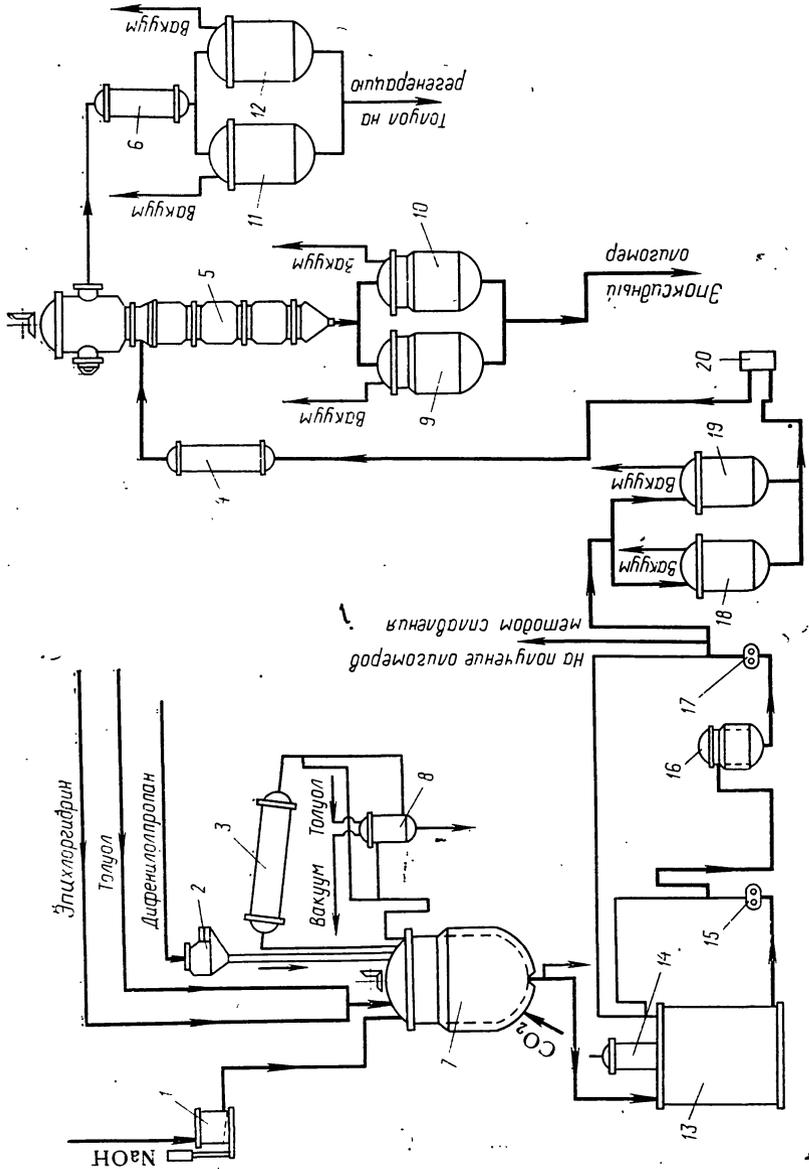


Рис. XV.1. Схема производства эпоксида олигомеров периодическим способом:

1 — весовой мерник; 2 — автоматические порционные весы; 3, 6, 14 — конденсаторы; 4 — подогреватель; 5 — тонколеночный роторный испаритель; 7 — реактор; 8 — разделительный сосуд; 9, 10 — сборники; 11, 12 — вакуум-приемники; 13 — промежуточная емкость; 15, 17 — шестеренчатые насосы; 16 — тарельчатый фильтр; 18, 19 — сборник раствора олигомера; 20 — насос-дозатор.

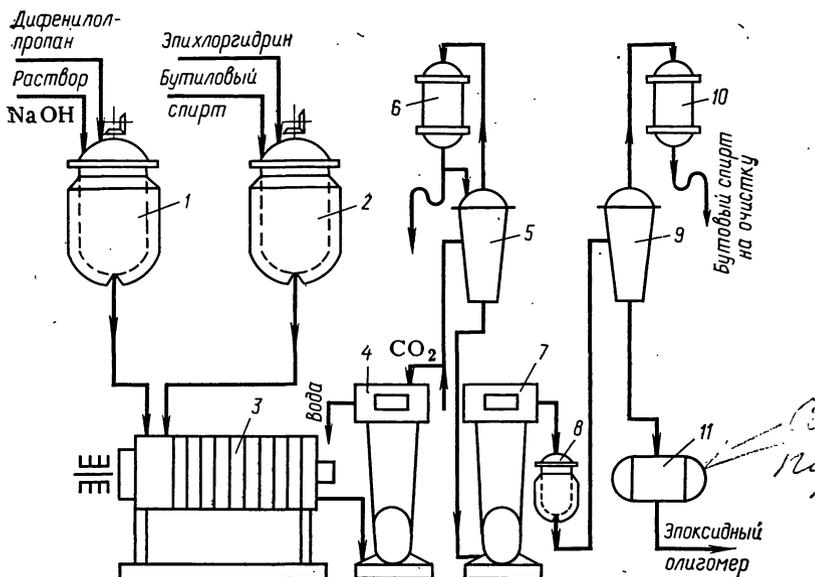


Рис. XV.2. Схема производства эпоксидных олигомеров непрерывным способом:

1 — аппарат для получения раствора дифенилпропана; 2 — аппарат для растворения эпихлоргидрина; 3 — реактор; 4, 7 — отстойники; 5, 9 — циклонные аппараты; 6, 10 — холодильники; 8 — фильтр; 11 — сборник олигомера.

ет экономическую эффективность процесса. Проведение процесса в растворителях облегчает также непрерывный отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Технологический процесс получения эпоксидного олигомера по непрерывной схеме (рис. XV.2) состоит из стадий приготовления растворов дифенилпропана и эпихлоргидрина, поликонденсации, отделения олигомера, его нейтрализации и сушки.

Дифенилпропан растворяют в аппарате 1 при 75 °С в водном растворе щелочи, а в аппарате 2 получают раствор эпихлоргидрина в бутиловом спирте. Растворы после фильтрации подают в горизонтальный многосекционный реактор 3, снабженный роторной мешалкой с переменной частотой вращения и рубашками для обогрева и охлаждения каждой секции. В процессе поликонденсации реакционная смесь постепенно перемещается по реактору, а затем поступает в непрерывно действующий отстойник 4 для разделения на водную и органическую части.

Органическая часть, имеющая щелочную реакцию, на выходе из отстойника нейтрализуется диоксидом углерода и направляется в циклон 5, в котором отгоняется азеотропная смесь с водой. Пары конденсируются в холодильнике 6, и конденсат поступает на очистку, а раствор смолы подается в отстойник 7 для отделения от выпавших солей (NaCl , Na_2CO_3), фильтруется на фильтре 8 и поступает в циклонный аппарат 9, где отгоняется бутиловый спирт. Пары его охлаждаются в холодильнике 10, конденсат поступает на очистку, а эпоксидный олигомер собирается в сборнике 11, откуда сливается в бидоны.

Температуру реакции поддерживают в пределах 95—100 °С. Молекулярная масса олигомера зависит от скоростей загрузки эпихлоргидрина и водного раствора щелочи. При увеличении скорости загрузки снижается молекулярная масса олигомера.

Отверждение

Эпоксидные олигомеры представляют собой термопластичные вязкие жидкости плотностью 1150—1210 кг/м³ от светло-желтого до коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, толуоле, бензоле, диоксане, этилацетате и других органических растворителях. Важнейшим показателем, определяющим технологические свойства продукта, является скорость отверждения, которая косвенно характеризуется жизнеспособностью. Жизнеспособность выражается временем, в течение которого продукт, смешанный с отвердителем, находится в жидкотекучем состоянии. Другой технологической характеристикой эпоксидных олигомеров является *эпоксидный эквивалент* — масса одного грамм-эквивалента, выраженная в граммах. Если, например, на каждом конце цепи линейного олигомера содержится по одной эпоксидной группе, то эпоксидный эквивалент равен $1/2$ средней молекулярной массы, олигомера. *Эпоксидное число* — число эпоксидных групп, содержащихся в 100 г олигомера.

Эпоксидные олигомеры приобретают ценные технические свойства (механическую прочность, диэлектрические свойства, химическую стойкость, малую усадку и др.) после создания в них пространственной структуры, т. е. после проведения отверждения.

В настоящее время разработаны различные отверждающие системы для эпоксидных олигомеров, эффективные в широком интервале температур от 0 до 200 °С. По механизму действия все отвердители эпоксидных олигомеров можно разделить на две группы:

1) сшивающие отвердители, отверждающее действие которых основано на химическом взаимодействии функциональных групп отвердителя и эпоксидного олигомера;

2) отвердители, под действием которых образование трехмерной структуры происходит за счет реакции полимеризации с раскрытием эпоксидного цикла.

В присутствии сшивающих отвердителей эпоксидные олигомеры приобретают пространственное строение за счет химического взаимодействия как с эпоксидными, так и с гидроксильными группами. В качестве сшивающих отвердителей применяют ди- и полифункциональные соединения с амино-, карбоксильными, ангидридными, изоцианатными, метильными и другими группами.

Отвердители аминного типа используются для отверждения в области рабочих температур 0—150 °С. Практически, для протекания реакции на каждую эпокси группу требуется один атом водорода амино-группы. Алифатические амины легко реагируют с эпоксиолигомерами при 20—50 °С, ароматические — при 80—120 °С.

Отверждение при 20 °С заканчивается за 24—48 ч, а при нагревании — за 10—20 ч. Смеси эпоксиолигомеров с полиаминами не могут длительно храниться и их готовят перед непосредственным применением.

К недостаткам отверждения аминами следует отнести их токсичность, большой экзотермический эффект, который приводит к местным перегревам и образованию внутренних напряжений или пузырей. Для устранения этих недостатков отверждение проводят *аддуктами* (продуктами взаимодействия избытка амина с эпоксидными олигомерами), которые не только облегчают работу, но и улучшают некоторые свойства продуктов реакции (например, эластичность).

Алифатические амины (диэтилентриамин, триэтилтетрамин, полиэтиленполиамин и др.) реагируют очень энергично. Ароматические амины менее реакционноспособны в силу меньшей основности (отверждение ими проводится при нагревании).

В результате получают продукты с хорошими механическими свойствами. Чаще всего применяют *m*-фенилендиамин, бензидин, пиперидин и др.

Смешение аминов с эпоксидными олигомерами должно проводиться в жидкой фазе.

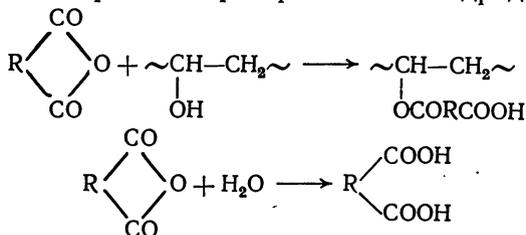
Отверждение дикарбоновыми кислотами и их ангидридами

Для отверждения эпоксидных олигомеров часто используют ангидриды бикарбоновых кислот. Ангидриды, взаимодействуя с гидроксильными группами макромолекул, образуют сложноэфирную связь. При этом возникает свободная карбоксильная группа, которая содержит подвижный атом водорода, способный реагировать с эпоксидной группой, образуя новую гидроксильную группу. В качестве отвердителей можно использовать также дикарбоновые кислоты и олигоэфиры с концевыми карбоксильными группами. Наибольшее применение нашли циклические ангидриды карбоновых кислот, особенно для отверждения циклоалифатических соединений, а также для получения порошковых материалов.

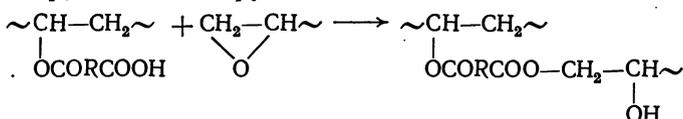
Для отверждения эпоксидных олигомеров можно использовать ароматические, алициклические и линейные алифатические ангидриды.

На первой стадии происходит взаимодействие эпоксидных олигомеров с ангидридами кислот по гидроксильным

группам олигомера с раскрытием ангидридного цикла:



На второй стадии кислота или карбоксилсодержащий продукт реагирует с эпоксигруппами:

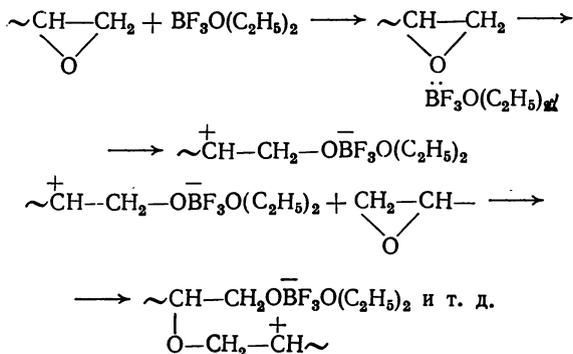


Образовавшаяся гидроксильная группа реагирует со следующей молекулой ангидрида и таким образом происходит наращивание цепи.

Присутствие в олигомере небольших количеств (0,1—1,0%) воды, спиртов, фенолов, третичных аминов ускоряет реакцию. Для полного отверждения эпоксидных олигомеров на один эпоксидный эквивалент олигомера должно приходиться 0,85 моль ангидрида. Отверждение проводят при 150—200 °С в течение 10—18 ч.

Каталитическое отверждение

Отверждение эпоксидных олигомеров в присутствии каталитически действующих отвердителей происходит по механизму ионной или ионно-координационной полимеризации, что обусловлено высокой напряженностью α -оксидных циклов. В качестве катализаторов при катионной полимеризации применяются кислоты Льюиса (BF_3 , SnCl_4 и др.). Широко используются также комплексы трифторида бора, например $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Такие комплексы, содержащие свободные орбитали в наружной оболочке атома металла, присоединяются к атому кислорода, обладающему повышенной электронной плотностью и вызывают полимеризацию эпоксиолигомеров по ионно-координационному механизму:



Пленки из эпоксидных полимеров отличаются высокой механической прочностью, химической стойкостью и стойкостью к атмосферным воздействиям.

Эпоксидные полимеры — хорошие связующие для стеклопластиков. Они обладают высокой смачивающей способностью, хорошей адгезией, химической стойкостью, малым водопоглощением и высокими электроизоляционными показателями.

Большое распространение получили газонаполненные материалы на основе эпоксидных полимеров, а также эпоксидно-новолачные пенопласты. Низкая теплопроводность и звукопроницаемость, хорошие диэлектрические свойства и высокая адгезия пенопластов дают возможность использовать их в качестве изолирующих материалов различного назначения.

Эпоксидные олигомеры применяются в качестве стабилизаторов при переработке поливинилхлорида, так как эпоксидные соединения являются идеальными акцепторами хлористого водорода: они легко присоединяют хлористый водород, образуя стабильные продукты — хлоргидрины, которые не влияют на свойства стабилизированного материала.

На основе эпоксидных полимеров изготавливают компаунды горячего и холодного отверждения. Компаунды — это эпоксидные полимеры, модифицированные пластификаторами, ненасыщенными полиэфирами, мономерами, жидкими каучуками и другими соединениями. Компаунды можно использовать с наполнителями и без них. Ненаполненные эпоксидные полимеры хрупки. В ряде случаев, например при наложении электрической изоляции, решающее значение имеет химическая инертность. Высокие показатели свойств наполненных эпоксидных полимеров сохраняются в течение продолжительного времени. При введении наполнителя существенно понижается стоимость композиции. В зависимости от степени наполнения свойства компаунда изменяются в широких пределах. Механические и электрические характеристики компаундов изменяются под влиянием длительного воздействия воды, газов и т. д.

При выборе наполнителя для композиций на основе эпоксидных полимеров большое значение имеют свойства самих наполнителей.

В качестве наполнителей применяют минеральные и органические вещества. Наиболее широко используются такие мелкодисперсные наполнители, как тальк, кварцевая, фарфоровая, слюдяная мука, измельченное стекло, кизельгур, маршалит, цемент, асбест, диоксид титана, виброизмельченный кокс, металлические порошки, древесная мука и др. Применение тонкодисперсных наполнителей, которые можно вводить в количестве до 100% от массы полимера, улучшает механическую прочность полимеров и повышает стабильность их свойств.

Армирование волокнистыми наполнителями также увеличивает механическую прочность изделий.

Для придания композиции эластичности в нее вводят 5—15% дибутилфталата, трикрезилфосфата, тиокола или других пластификаторов.

Ниже приведены показатели основных физико-механических свойств эпоксидных полимеров:

	Отверждение	
	аминами	ангидридами
Плотность, кг/м ³	1200—1250	1200—1250
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	43—65	45—75
при изгибе	80—110	100—150
при сжатии	150—230	120—150
Относительное удлинение при разрыве, %	1—2	2—3
Ударная вязкость, кДж/м ²	5—81	15—18
Гвердость по Бринеллю, МПа	110—120	120—150
Водопоглощение, %	0,05	0,03
Теплостойкость, °С		
по Вика	50—60	120—130
по Мартенсу	60	100—120
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3,9—4,2	4,0—4,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,05—0,1	0,01—0,02
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	—	10 ¹¹ —10 ¹²
объемное, Ом·м	2·10 ¹⁴	10 ¹³
Электрическая прочность, кВ/мм	15—16	15—16

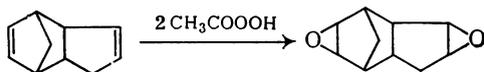
Значительный интерес представляет модификация эпоксидных олигомеров термопластами (полиацеталами, полиолефинами, поливиниловым спиртом, фторопластами, каучуками). Такие модифицированные эпоксидные композиции обладают комплексом ценных свойств.

ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Циклоалифатические эпоксидные соединения отличаются от классических олигомеров на основе дифенилолпропана как строением, так и методом получения. В неотвержденном состоянии они представляют собой низкомолекулярные индивидуальные соединения с двумя и более оксидными циклами, которые под влиянием ангидридов дикарбоновых кислот переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, образуя шитые полимеры с высокой тепло- и дугостойкостью, стойкостью к действию ультрафиолетовых лучей.

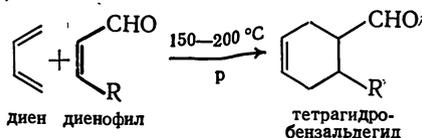
Сырьем для получения таких полимеров служат различные ненасыщенные циклоалифатические соединения, содержащие две или более олефиновые связи. Эпоксидные группы вводят путем электрофильного окисления, для чего используют в основном органические надкислоты.

Простейшим представителем таких соединений является дидециклопентадиен, эпоксидированный надкислотной кислотой:



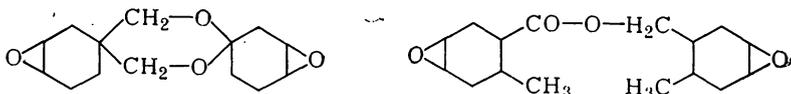
Диэпоксид дихлоропентадиена — кристаллический продукт с т. пл. 183 °С и содержанием эпоксидных групп 48—52%.

Циклоолефины получают через аддукты по реакции Дильса — Альдера. В качестве диена чаще всего используют бутадиен, а диенофила — ненасыщенные соединения (крононовый альдегид, акролеин):



где R = H или алкил.

На основе тетрагидробензальдегида в присутствии триизопрпилата аммония по реакции Тищенко получают диолефин, который после эпоксидирования надуксусной кислотой образует циклоалифатические диэпоксиды, содержащие ацетальные или сложноэфирные группы типа:



Циклоалифатические соединения — вязкие жидкости, которые могут быть использованы для растворения олигомеров на основе дифенилолпропана или в качестве активных разбавителей. Отверждение ангидридами проводят при нагревании 170—210 °С.

В основном циклоалифатические соединения применяются для изготовления пропиточных и заливочных компаундов электроизоляционного назначения, связующих для стеклопластиков, клеев.

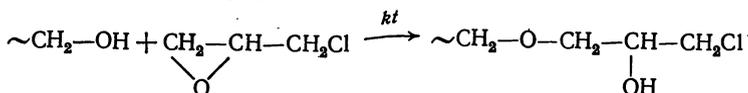
Недостатком циклоалифатических связующих является повышенная хрупкость, которую устраняют путем модификации каучуками.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Алифатические эпоксидные олигомеры представляют собой глицидиловые эфиры гликолей и многоатомных спиртов.

Сырьем для их получения служат этиленгликоль ди- и триэтиленгликоль, глицерин, триэтаноламин, эпихлоргидрин.

При получении этих олигомеров на первой стадии образуются хлоргидриновые эфиры:



Взаимодействие фенолоформальдегидного олигомера с эпихлоргидрином протекает в две стадии: присоединение эпихлоргидрина к фенольному гидроксилу и дегидрохлорирование образовавшихся хлоргидриновых эфиров.

Процесс проводят при шестикратном избытке эпихлоргидрина по отношению к фенольной гидроксильной группе в присутствии твердого едкого натра или его 20—40%-ного водного раствора для предотвращения протекания побочных реакций, вызванных наличием воды в реакционной системе.

Свойства полиэпоксидов определяются строением фенолоформальдегидных олигомеров.

Недостатком полимеров является их хрупкость, обусловленная высокой степенью структурирования материала.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Исходные вещества, применяемые для получения эпоксидных полимеров, сами олигомеры и полимеры обладают различной степенью токсичности и оказывают вредное воздействие на организм человека.

Синтез эпоксидных олигомеров проводят в аппаратах, обеспечивающих безопасное ведение процесса.

Заливку, склеивание, пропитку и механическую обработку отвержденных изделий следует проводить в специальных местах, оборудованных местной вытяжной вентиляцией, термообработку изделий и сушку пропитанных тканей — в термошкафах под вытяжкой.

Эпихлоргидрин — легковоспламеняющаяся жидкость со слабым запахом спирта — представляет собой высокотоксичное соединение, обладающее сильным раздражающим действием. Проникая через дыхательные пути и кожу, он вызывает головокружение и тошноту, слезотечение, а при вдыхании — отравление с тяжелыми последствиями. При попадании на кожу эпихлоргидрин вызывает кожные заболевания. Все работы с ним надлежит производить в резиновых перчатках, противогазе марки А и в резиновом фартуке. При попадании на кожный покров его следует смыть теплой водой с мылом и протереть кожу спиртом. В замкнутом объеме смесь паров эпихлоргидрина с воздухом взрывается при температурах от 21 до 60 °С. Концентрация паров эпихлоргидрина в помещении не должна превышать 10^{-6} кг/м³.

Дифенилолпропан — сильно пылящее кристаллическое вещество — раздражающе действует на кожу и слизистые оболочки носа и глаз, и поэтому все работы с ним надо производить в очках и респираторе или в противогазе и спецодежде. Следует избегать распыления дифенилолпропана. Уборка помещения

должна проводиться влажной тряпкой. После работы следует обязательно принять душ.

Амины возбуждающе действуют на нервную систему; они могут также вызывать образование опухолей. Предельно допустимая концентрация аминов в воздухе $2 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

При длительном воздействии на человека паров ангидридов карбоновых кислот содержание гемоглобина и число лейкоцитов в крови уменьшается. Предельно допустимая концентрация ангидрида в воздухе рабочих помещений не должна превышать 10^{-6} кг/м³.

Таким образом, при работе с эпоксидными полимерами необходимо применять специальные защитные средства, пользоваться резиновыми перчатками или специальными защитными смазками. Исходные продукты следует хранить в закрытой таре.

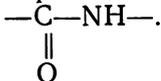
ЛИТЕРАТУРА

- Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А. Химия и технология пленкообразующих веществ. М., Химия, 1981, с. 243—292.
- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л. Химия, 1977 с. 261—278.
- Брацихин Е. А. Технология пластических масс. Изд. 2-е. М.—Л., Химия, 1974, с. 260—273.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ./Под редакцией Н. А. Александрова. М., Энергия, 1973, с. 415.
- Чернин И. З., Слехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М., Химия, 1982, с. 214.

Глава XVI.

ПОЛИАМИДЫ

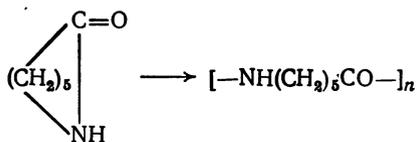
Полиамиды представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся амидные группы



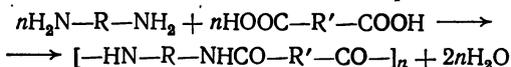
Впервые синтетический полиамид был получен в 1862 г. при действии на *m*-аминобензойную кислоту хлористого водорода при 200 °С. Начиная с 1936—1938 гг. проводятся интенсивные исследования полимеров этого класса, разрабатываются различные способы их получения, организуется промышленное производство волокон, пленок и пластических масс на основе полиамидов. Среди конструкционных термопластов полиамиды занимают первое место в мире по объему производства. Изделия из них нашли широкое применение в электротехнике, машиностроении, приборостроении и в производстве товаров широкого по-

требления. В промышленности полиамиды получают следующими методами:

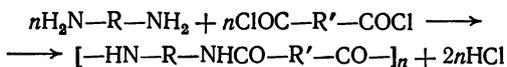
1) полимеризацией лактамов аминокислот



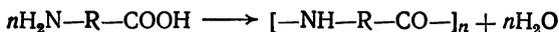
2) поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами



3) поликонденсацией диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот



4) гомополиконденсацией ω -аминокислот



Для названия полиамидов используют цифровые обозначения, отражающие химическое строение полимера.

Для алифатических полиамидов после слова «полиамид» ставится одна или две цифры. Если полиамид синтезирован из одного мономера — аминокислоты или лактама, ставится одна цифра, соответствующая числу углеродных атомов в мономере. Если полиамид получен поликонденсацией диамина с дикарбоновой кислотой или ее производными, ставится двух- или трехзначное число, в котором цифра (или цифры) до запятой указывает число атомов углерода в диамине, а цифра после запятой — число атомов углерода в дикарбоновой кислоте или ее производных. Например, полиамидом 6 называют поликапроамид, а полиамидом 6,8 — полигексаметиленсебацинамид.

В ароматических полиамидах звено циклического диамина или дикарбоновой кислоты обозначают первой буквой их названия. Так, полиамид, полученный поликонденсацией гексаметилендиамина и терефталевой кислоты, называют полиамидом 6,Т.

Названия сополимеров полиамидов составляют из названий отдельных полимеров с указанием в скобках процентного состава. Первым называют тот полиамид, которого в сополимере больше. Например, название «полиамид 6,10/6,6(63:35)» означает, что сополимер состоит из 63% полиамида 6,10 и 35% полиамида 6,6.

Синтезировано очень большое число полиамидов, однако практическое значение имеют следующие полимеры:

- 1) поли- ϵ -капроамид, или полиамид 6 (капрон, найлон 6);
- 2) полигексаметиленадипамид, или полиамид 6,6 (анид, найлон 6,6);

- 3) полигексаметиленсебацинамид, или полиамид 6,8;
- 4) поли- ω -ундеканамид, или полиамид 11 (рильсан)*;
- 5) поли- ω -додеканамид, или полиамид 12;
- 6) поли-*m*-фениленизофталамид (фенилон);
- 7) сополимеры полиамидов (полиамиды П-54, П-548, П-68, П-54/10, П-54/21 и др.).

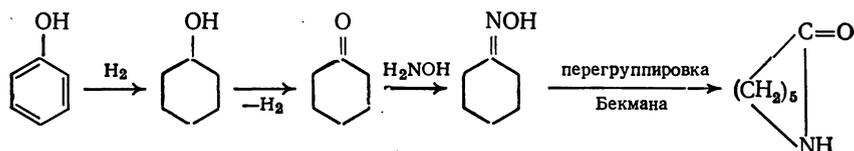
ПОЛИКАПРОАМИД (ПОЛИАМИД 6)

Полиамид 6, известный в СССР под названием капрон, в США — под названием найлон 6, был впервые синтезирован в 1899 г. Промышленное производство этого полиамида было начато в 1940 гг.

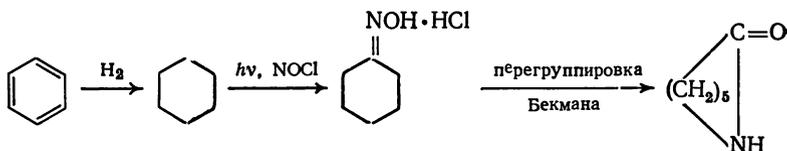
Сырье для получения полиамида 6

Сырьем для производства полиамида 6 служит ϵ -капролактam, синтез которого осуществляется в промышленном масштабе несколькими способами, исходя из фенола, бензола или циклогексана. Вплоть до 60-х годов фенол был основным сырьем в производстве ϵ -капролактама, но теперь его больше получают из бензола через циклогексан.

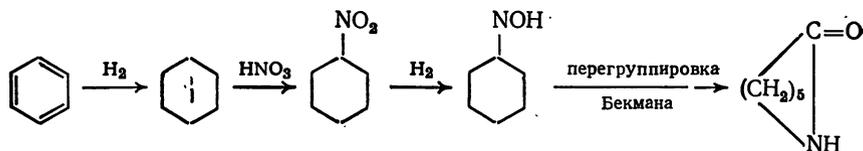
ϵ -Капролактam получают из фенола по схеме:



Из бензола ϵ -капролактam получают таким путем:

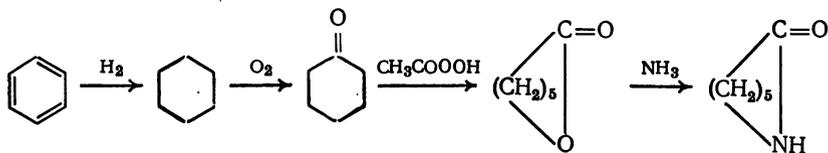


ϵ -Капролактam можно получить из бензола через промежуточную стадию образования нитроциклогексана:



* Производство этого полиамида в настоящее время экономически невыгодно, так как оно базируется на использовании дефицитного касторового масла.

Из бензола ϵ -капролактама получают также через капролактон:



Наиболее перспективным является способ прямого фотохимического окисления циклогексана, при котором получается наиболее чистый ϵ -капролактама.

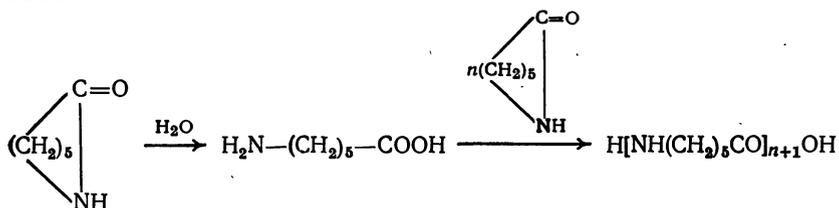
В промышленности применяют и другие методы получения циклогексана, например его выделяют ректификацией из нефтепродуктов.

Полимеризация ϵ -капролактама

Полимеризация ϵ -капролактама происходит под действием воды, спиртов, кислот, оснований и других веществ, способствующих раскрытию цикла. В случае применения воды этот процесс называется *гидролитической полимеризацией*, хотя действительным катализатором является ϵ -аминокапроновая кислота, образующаяся в результате гидролиза лактама. В присутствии щелочных катализаторов протекает анионная полимеризация ϵ -капролактама.

Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама

Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама протекает по схеме



Первая стадия процесса — гидролиз ϵ -капролактама до ϵ -аминокапроновой кислоты — является наиболее медленной реакцией, которая лимитирует общую скорость процесса. Поэтому на практике полимеризацию ϵ -капролактама проводят в присутствии уже готовой ϵ -аминокапроновой кислоты или соли АГ — продукта взаимодействия эквивалентных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

В процессе получения полиамида необходимо непрерывно удалять воду из сферы реакции для получения высокомолекулярного продукта.

Скорость гидролитической полимеризации ϵ -капролактама с повышением температуры увеличивается, но вместе с тем уменьшается молекулярная масса образующегося полиамида. Поэтому выбирают оптимальную температуру, которая обеспечивает

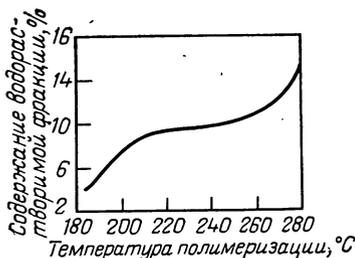


Рис. XVI.1. Влияние температуры полимеризации на содержание водорастворимой фракции в полимере.

необходимую молекулярную массу при достаточной скорости реакции. Для гидролитической полимеризации ϵ -капролактама этот оптимум лежит в интервале 220—300 °C.

Процесс гидролитической полимеризации ϵ -капролактама является равновесным, и в образующемся полиамиде всегда содержится некоторое количество мономера и олигомеров. Состояние равновесия зависит от температуры реакции. Следовательно, выбирая рабочую температуру, необходимо учитывать сразу все зависящие от нее параметры: скорость реакции, молекулярную массу полимера и содержание мономера в полимере. Рис. XVI.1 иллюстрирует влияние температуры реакции на содержание водорастворимой фракции (мономера и водорастворимых олигомеров) в полимере. Как видно из рисунка, в температурном интервале 220—260 °C с повышением температуры реакции содержание мономера увеличивается незначительно. Поэтому гидролитическую полимеризацию ϵ -капролактама выгоднее всего проводить при температурах 250—260 °C; в этом случае полимер содержит около 10% мономера и водорастворимых олигомеров.

Мономер и олигомеры, содержащиеся в сыром полиамиде, ухудшают его эксплуатационные свойства. По этой причине полимер отмывают горячей водой или вакуумируют для удаления мономера и наиболее низкомолекулярных олигомеров.

Гидролитическую полимеризацию ϵ -капролактама проводят при температурах, превышающих температуру плавления образующегося поли- ϵ -капроамида. Расплавленный полиамид способен активно окисляться кислородом воздуха, поэтому полимеризацию проводят в инертной атмосфере, используя азот высокой степени очистки. Раслав полиамида перекачивают из аппарата в аппарат также азотом.

Полиамид, образующийся в результате гидролитической полимеризации ϵ -капролактама, содержит свободные концевые карбоксильные и аминогруппы. Такой полимер склонен к деструктивным реакциям ацидолиза и аминолиза. Для получения более термостабильного полиамида 6 концевые группы блокируют введением в реакционную смесь монофункциональных веществ — кислот, спиртов или аминов. Монофункциональные вещества реагируют с концевыми группами и таким образом стабилизируют полимер, ограничивая его возможности вступать в дальнейшие реакции. На практике в качестве стабилизатора применяют одно из наиболее доступных веществ — уксусную кислоту.

Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама в настоящее время проводится в аппаратах непрерывного действия.

Технологический процесс производства полиамида 6 непрерывным способом состоит из следующих стадий подготовки сырья, полимеризации ϵ -капролактама, охлаждения, измельчения, промывки и сушки полимера.

По одному из вариантов поли- ϵ -капроамид получают гидролитической полимеризацией ϵ -капролактама в расплаве в присутствии водного раствора соли АГ (рис. XVI.2).

Кристаллический ϵ -капролактam загружают в бункер 1, из которого шнековым питателем его подают в плавитель 2. В плавителе ϵ -капролактam расплавляют, нагревая при перемешивании до 90—100 °С в среде азота. В расплавленный ϵ -капролактam добавляют стабилизатор. Далее лактам с помощью сжатого азота или насосом через фильтр 3 непрерывно подают в полимеризационную колонну 4. Все трубопроводы и фильтр обогревают паром для предотвращения кристаллизации лактама. В другом аппарате 5 готовят при нагревании и перемешивании 40%-ный раствор соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ) или раствор ϵ -аминокапроновой кислоты—активаторы полимеризации. Приготовленный раствор активатора непрерывно подают дозировочными насосами в полимеризационную колонну 4. Полимеризацию проводят при 250—270 °С; максимальную температуру поддерживают в средней части колонны.

В процессе полимеризации выделяется вода, пары которой, выходя из колонны, увлекают с собой пары ϵ -капролактама. Для возвращения ϵ -капролактама в реакционную зону пары направляют в теплообменники 6, в которых лактам конденсируется и стекает обратно в колонну, а воду собирают в сборник 7.

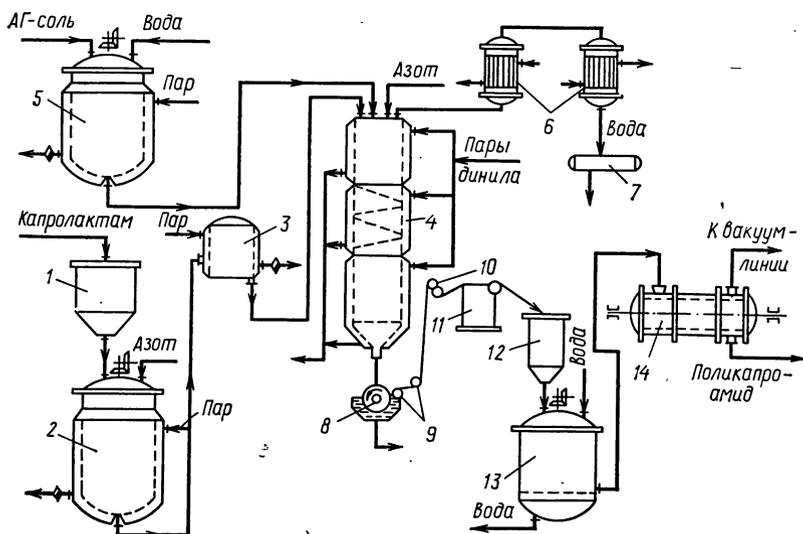


Рис. XVI.2. Схема процесса производства полиамидов 6 (поликапроамида) непрерывным способом:

1 — бункер капролактама; 2 — плавитель капролактама; 3 — фильтр; 4 — полимеризационная колонна; 5 — аппарат для растворения соли АГ; 6 — кожухотрубные теплообменники-холодильники; 7 — сборник воды; 8 — поливальный барабан; 9 — направляющие валки; 10 — тянущие валки; 11 — резательный станок; 12 — бункер для крошки; 13 — экстрактор; 14 — вакуум-сушилка.

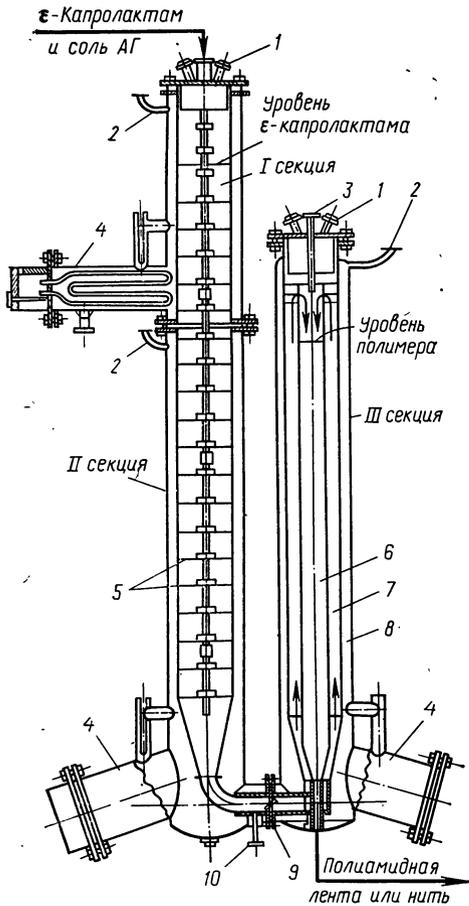


Рис. XVI.3. Конструкция колонны для непрерывной полимеризации ϵ -капролактама:

1 — смотровые стекла; 2 — воздушники; 3 — штуцер для уровнемера; 4 — карманы для электронагревательных пакетов; 5 — перфорированные диски; 6 — внутренняя труба; 7 — наружная труба; 8 — паровая рубашка; 9 — поворотная регулировочная заслонка; 10 — регулировочный винт.

Расплавленный полимер поступает из колонны в фильеру (под давлением), откуда выдавливается на поливочный барабан 8, находящийся в ванне с холодной проточной водой. Охлажденный полимер в виде ленты или жгутов поступает с помощью направляющих 9 и тянущих трубок 10 в резательный станок 11 на измельчение. Крошку полимера собирают в бункере 12, а затем промывают в экстракторе 13. Промытый продукт высушивают в вакуум-сушилке 14 при температуре не выше 125—130 °С.

Конструкция колонны для непрерывной полимеризации ϵ -капролактама может быть различной: в виде вертикальной трубы, U-образной или Г-образной. Схема одной из таких колонн приведена на рис. XVI.3.

ϵ -Капролактam и раствор соли АГ поступают в верхнюю часть первой секции U-

образной колонны, в которой поддерживают температуру 250—260 °С. Максимальную температуру 260—275 °С поддерживают во второй секции колонны. Для предотвращения перемешивания полимера с вновь поступающим мономером труба разделена перфорированными алюминиевыми дисками, находящимися на расстоянии 25—30 см один от другого. После выхода полимера из U-образной колонны его дальнейшая переработка аналогична переработке по технологии для периодического процесса (см. рис. XVI.2).

Анионная полимеризация ϵ -капролактама

Анионную полимеризацию ϵ -капролактама можно проводить в растворе или в расплаве при 160—220 °С в присутствии каталитической системы, состоящей из натриевой соли ϵ -капролактама и активатора (ациламиды, изоцианаты и др. соединения).

При этом резко возрастает скорость реакции. Полимеризацию можно проводить при температуре ниже температуры плавления полимера: процесс заканчивается в течение 1—1,5 ч; выход полиамида составляет 97—98%.

Способ анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии натриевой соли ϵ -капролактама и активатора получил название скоростной полимеризации, а образующийся при этом полимер — капролита или капролона.

На практике в качестве каталитической системы используют натриевую соль ϵ -капролактама и N-ацетилкапролактама.

Производство поли- ϵ -капроамида (капролита)

Технологическая схема производства капролита в присутствии этой каталитической системы приведена на рис. XVI.4.

Загруженный в аппарат 1 ϵ -капролактама расплавляют при 85—90 °С и тщательно высушивают при пониженном давлении в атмосфере азота. При этом из аппарата вместе с водой отгоняется 10—15% мономера, который регенерируется. Осушенный ϵ -капролактама через фильтр 2 разливают равными объемами в реакторы-аппараты 3 и 4. В реактор 3 добавляют 0,6% (мол.) металлического натрия (натриевую соль ϵ -капролактама также получают с использованием щелочи с последующей тщательной отгонкой воды) и энергично перемешивая при 95—100 °С, получают раствор натриевой соли ϵ -капролактама в ϵ -капролактаме. В аппарат 4 вводят 0,6% (мол.) N-ацетилкапролактама. Затем температуру в аппаратах 3 и 4 повышают до 135—140 °С и равные объемы обоих растворов при помощи дозировочных насосов 5 направляют в быстродействующий смеситель 6. Количество подаваемых в смеситель растворов зависит от объема используемой формы, в которой проводится полимеризация. Готовую смесь загружают в форму, помещают в термощкаф 8 и выдерживают 1 ч, постепенно повышая температуру от 140 до 180 °С. В течение этого времени происходит полимеризация ϵ -капролактама и кристаллизация образующегося полиамида. Затем форму медленно охлаждают и извлекают изделие. Полимер не требует отмывки и сушки, так как содержание мономера в нем очень мало.

Скоростная полимеризация ϵ -капролактама применяется в промышленности для получения преимущественно крупногабаритных и толстостенных изделий. Процесс скоростной полимеризации используют также для получения полиамида 12 из додекалактама и наполненных полиамидов.

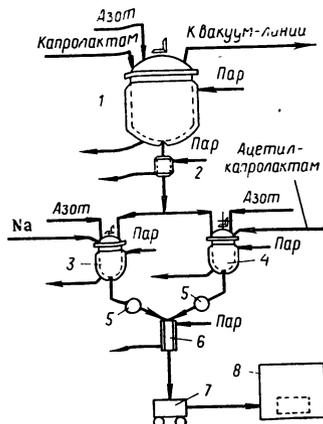


Рис. XVI.4. Схема процесса производства капролита:

1 — плавильно-осушитель капролактама; 2 — фильтр; 3 — реактор для приготовления натриевой соли капролактама; 4 — аппарат для приготовления раствора N-ацетилкапролактама в капролактаме; 5 — дозировочные насосы; 6 — смеситель; 7 — форма; 8 — полимеризационный шкаф.

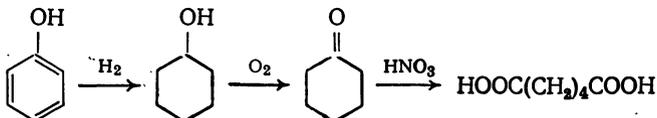
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПАМИД (ПОЛИАМИД 6,6)

Полиамид 6,6 (анид, найлон 6,6) был впервые синтезирован в 1935 г., а его производство начато в 1938 г.

Сырье для получения полиамида 6,6

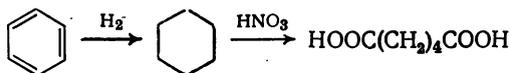
В качестве сырья для производства полиамида 6,6 используют адипиновую кислоту и гексаметилендиамин.

Адипиновую кислоту получают несколькими способами. Основным из них является синтез адипиновой кислоты из фенола:

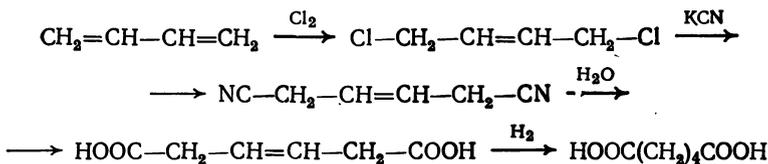


Кроме того, адипиновую кислоту можно получать следующими способами:

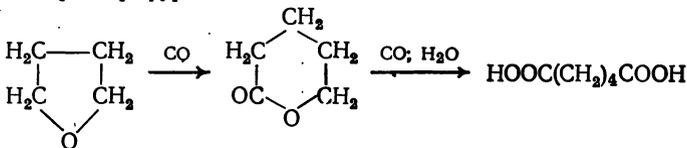
1) из бензола через циклогексан



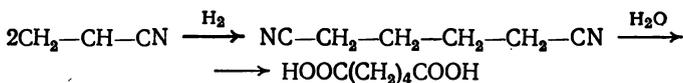
2) из бутадиена через динитрил



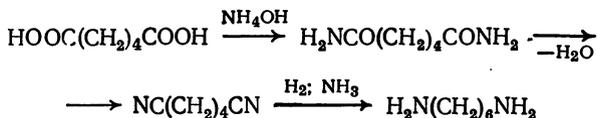
3) из тетрагидрофурана



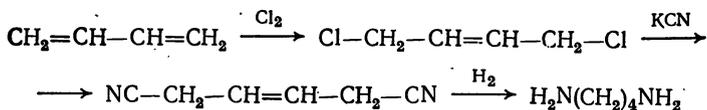
4) гидродимеризацией акрилонитрила



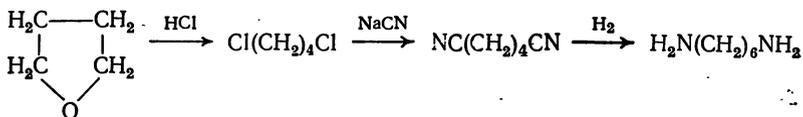
Гексаметилендиамин получают несколькими способами, важнейшим из которых является синтез из адипиновой кислоты:



Кроме того, гексаметилендиамин можно получать из бутадиена:



и из тетрагидрофурана:



Для получения полиамида высокой молекулярной массы из дикарбоновых кислот и диаминов должно соблюдаться эквимолярное соотношение реагирующих веществ.

Получение соли АГ может быть выделено в отдельный процесс, совмещено с непрерывным производством мономеров (в этом случае кислоту и диамин используют не раздельно, а сразу готовят из них соль) или включено в непрерывный процесс производства полиамида 6,6.

Синтез соли АГ как отдельный процесс проводят следующим образом (рис. XVI.5).

В обогреваемом аппарате с мешалкой 1 растворяют адипиновую кислоту в метаноле и полученный 20%-ный раствор постепенно вводят в реактор 2, в котором находится 50%-ный раствор гексаметилендиамина в метаноле. При этом за счет теплоты нейтрализации происходит разогрев реакционной смеси. Затем реакционную массу перекачивают азотом в аппарат 3, в котором раствор охлаждается, и кристаллическая соль АГ, плохо растворимая в холодном метаноле, осаждается (около 95% по массе). После охлаждения до комнатной температуры соль АГ отделяют на центрифуге 4. Маточный раствор направляют в колонну для отгонки метанола.

Из кубового остатка после регенерации метанола можно получить дополнительные количества соли АГ. Для этого его растворяют в воде и, добавляя метанол, выделяют соль. Способ обеспечивает получение соли АГ почти с количественным выходом.

Чистая соль АГ представляет собой белый кристаллический порошок с т. пл. 190—191 °С, легко растворимый в воде (47% при 18 °С). Кристаллическую соль АГ или ее водный раствор можно хранить длительное время при комнатной температуре.

Поликонденсация соли АГ

Процесс получения полиамида 6,6 из соли АГ подчиняется в основном тем же закономерностям, которые были подробно рассмотрены в разделе «Гидролитическая полимеризация ε-капролактама». Однако имеют и некоторые различия. Поликонденсация соли АГ начинается при температуре выше 200 °С, но оптимальные результаты достигаются при 270—280 °С. При этом реакция протекает практически до конца и по достижении рав-

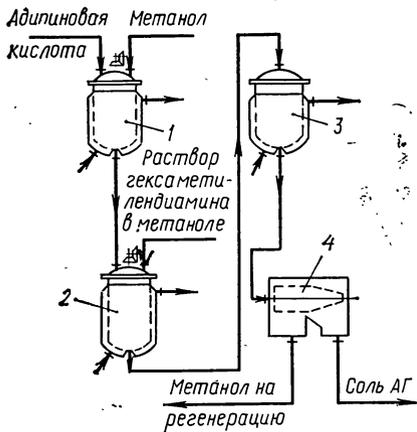


Рис. XVI.5. Схема процесса производства соли АГ:

1 — аппарат для растворения адипиновой кислоты; 2 — аппарат для получения соли АГ; 3 — аппарат для осаднения соли АГ; 4 — центрифуга.

новесия образуется полимер, содержащий менее 1% мономеров и низкомолекулярных соединений. Таким образом, в этом случае исключается длительный и трудоемкий процесс отмычки полимера от низкомолекулярных продуктов.

При температуре реакции полиамид 6,6 частично разлагается, что затрудняет создание непрерывного процесса его производства.

Схема процесса производства полигексаметиленадипамида (полиамида 6,6) приведена на рис. XVI.6.

Готовую соль АГ в виде порошка подают на поликонденсацию в реактор-автоклав 1, в который загружают также уксусную кислоту из расчета 1/150 моль на 1 моль соли.

Реактор-автоклав представляет собой цилиндрический аппарат емкостью 1—6 м³, выполненный из хромоникелевой стали, снабженный рубашкой для

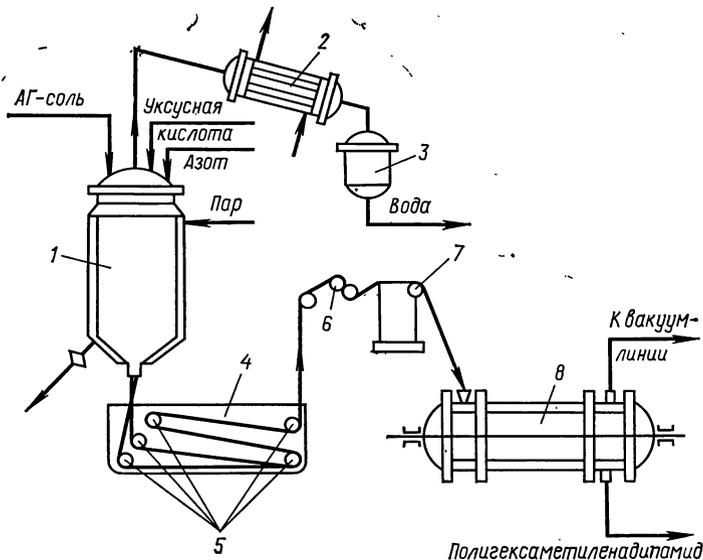


Рис. XVI.6. Схема процесса производства полиамида 6,6 (полигексаметиленадипамида):

1 — реактор-автоклав поликонденсации; 2 — холодильник; 3 — сборник воды; 4 — охлаждающая ванна; 5 — направляющие валки; 6 — тянущие валки; 7 — резательный станок; 8 — вакуум-гребковая сушилка.

обогрева высокотемпературным теплоносителем (динилом или паром). Поликонденсацию проводят в атмосфере чистого азота при постепенном нагревании реакционной смеси до 220 °С и давлении 1,5—1,9 МПа в течение 1—2 ч от 220 до 260 °С — 1—1,5 ч, а затем снижают давление до атмосферного на 1 ч и снова повышают давление до 1,5—1,9 МПа. При снижении давления выделяющаяся в реакции вода закипает и пары ее перемешивают расплав полимера. Остатки воды удаляют под вакуумом. Общая продолжительность процесса поликонденсации составляет 6—8 ч. Контроль процесса ведут по количеству выделившейся воды, пары которой конденсируются в холодильнике 2, а конденсат стекает в мерник 3.

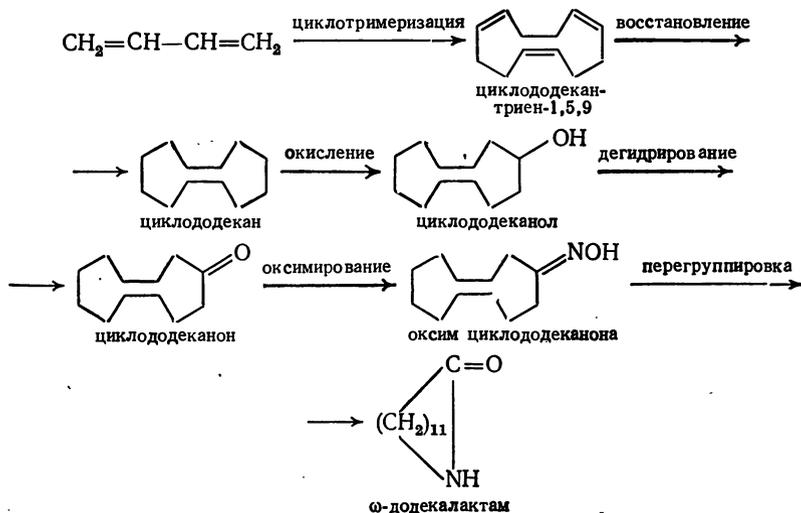
По окончании реакции подвижный расплав полиамида с помощью сжатого азота через обогреваемую фильеру продавливается в ванну 4 с проточной водой. После охлаждения жгуты или ленты полиамида через направляющие валки 5 и тянущие валки 6 поступают на измельчение в резательный станок 7. Гранулы полиамида сушатся в вакуумной барабанной сушилке 8 и после сушки поступают на упаковку.

ПОЛИДОДЕКАНАМИД (ПОЛИАМИД 12)

Полиамид 12 (найлон 12) относится к числу сравнительно новых полимеров, промышленное производство которого организовано в СССР в 1970—71 гг. Полиамид 12, обладая характерными для полиамидов (полиамид 6, полиамид 6,6) физико-химическими свойствами, отличается от них более высокой гидрофобностью, эластичностью. Незначительное влагопоглощение полиамида 12 обеспечивает изделиям на его основе стабильность и деформационную стойкость в средах с различной влажностью.

Сырье для получения полиамида 12

Сырьем для полиамида 12 служит ω -додекалактам, синтезируемый по схеме:



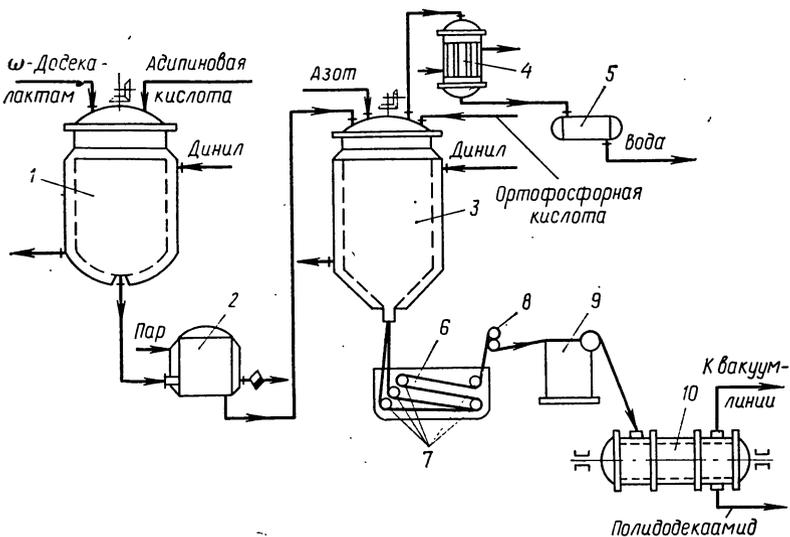
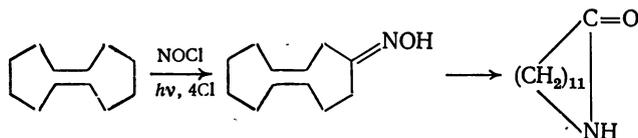


Рис. XVI.7. Схема процесса производства полиамида 12 (полидодекаамида): 1 — плавитель; 2 — фильтр; 3 — полимеризатор-автоклав; 4 — холодильник; 5 — сборник конденсата; 6 — охлаждающая ванна; 7 — направляющие валки; 8 — тянущие валки; 9 — резательный станок; 10 — вакуум-сушилка.

Наиболее перспективным является способ получения додекалактама, основанный на фотохимическом нитрозировании циклододекана нитрозилхлоридом:



Полимеризация ω-додекалактама

Полимеризация ω-додекалактама и технологическое оформление процесса аналогичны процессу получения полиамида 6. Полимеризацию проводят в присутствии органических и неорганических кислот при 270—320 °С. Полимер можно получать также методом щелочной, гидролитической и активированной анионной полимеризации ω-додекалактама. В настоящее время в СССР полиамид 12 выпускается двух марок: литьевая П 12Л и экструзионная П 12Э.

Технологический процесс получения полидодекаамида (полиамида 12) по периодической схеме (рис. XVI.7) состоит из стадий подготовки сырья, полимеризации ω-додеканамида, выгрузки, измельчения, сушки и упаковки полимера.

В реактор-плавитель 1 загружают ω -додекалактam, добавляют адипиновую кислоту и начинают обогрев реактора с помощью динила. При 180°C расплав передают через фильтр 2 в полимеризатор 3, представляющий собой автоклав, снабженный рубашкой, мешалкой и холодильником 4 для конденсации паров воды.

После загрузки расплава в полимеризатор 3 подают водный раствор ортофосфорной кислоты.

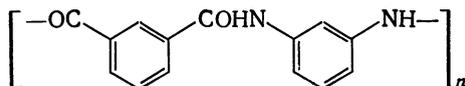
Нормы загрузки компонентов в полимеризатор (в масс. ч.):

ω -Додекалактam	100	Ортофосфорная кислота	0,2
Адипиновая кислота	0,3	Вода	5,0

По мере повышения температуры давление в автоклаве увеличивается вследствие испарения введенной воды. Полимеризацию при давлении 0,6 МПа и температуре 280°C продолжают в течение 8—10 ч, затем постепенно снижают давление до атмосферного и продолжают процесс еще в течение 6 ч при включенном холодильнике 4. Полимер выгружают под давлением азота через фильеру автоклава. Жгут полимера пропускают через ванну 6 с холодной водой, направляющие и тянущие валки 7, 8 и подают на измельчение в резательный станок 9. Крошку полимера сушат в вакуум-ребковой сушилке 10 при температуре 80°C и остаточном давлении 13 кПа до влажности не более 0,1%. Высушенный полидодеканамид упаковывают.

ПОЛИФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИД (ФЕНИЛОН)

Фенилон (поли-*м*-фениленизофталамид)



относится к классу ароматических полиамидов. Он представляет собой продукт поликонденсации *м*-фенилендиаминa и хлорангидрида изофталевой кислоты.

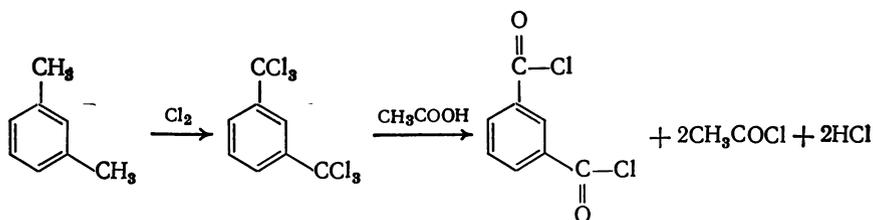
Для фенилона, как и для других ароматических полиамидов, характерны высокие температуры стеклования и плавления. Фенилон обладает стойкостью к длительному тепловому (при 220—250°C) и атмосферному старению, повышенной радиационной и химической стойкостью и другими ценными свойствами. Благодаря этому фенилон используется преимущественно для изготовления деталей и узлов, подвергающихся жестким режимам эксплуатации.

Сырье для получения фенилона

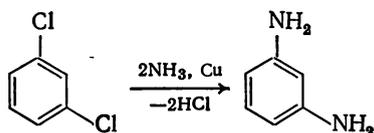
В качестве сырья для производства фенилона используют хлорангидрид изофталевой кислоты и *м*-фенилендиамин или смесь *м*- и *л*-фенилендиаминов.

Хлорангидрид изофталевой кислоты может быть получен различными способами. Наиболее перспективен способ, основанный на хлорировании *м*-ксилола с последующей обработкой об-

разующего гексахлор-*m*-ксилола уксусной кислотой:



Фенилендиамины также могут быть получены различными способами, важнейшим из которых является синтез диамина из соответствующего дихлорбензола и аммиака в присутствии катализатора — меди или ее солей:



Поликонденсация фенилендиаминов с хлорангидридом изофталевой кислоты

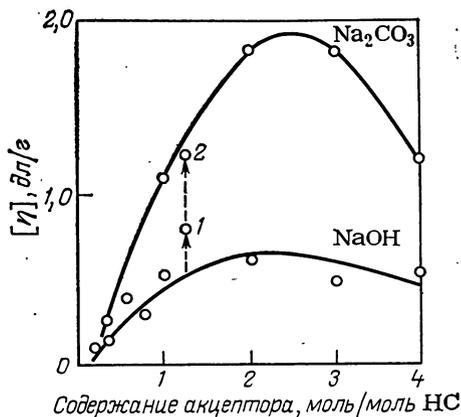
Метод синтеза полиамидов, основанный на реакции диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот, является одним из примеров неравновесной поликонденсации, для которой характерны высокие скорости превращения исходных веществ. Большое влияние на выход и свойства полимера, получаемого неравновесной поликонденсацией, оказывают температура и продолжительность реакции, соотношение исходных веществ, их концентрация, природа эмульгаторов и др. Поликонденсация протекает при относительно низких температурах; повышение температуры приводит к уменьшению молекулярной массы полимера.

Высокие скорости процесса поликонденсации позволяют получать полиамиды в течение очень короткого времени (1—10 мин). Существенное влияние на скорость оказывает перемешивание реакционной массы: с увеличением интенсивности перемешивания возрастают выход и молекулярная масса полимера. Выделяющийся в процессе неравновесной поликонденсации хлористый водород необходимо связывать или удалять, так как он может вызвать обрыв растущей цепи или деструкцию полимера при его переработке и эксплуатации.

Для получения ароматических полиамидов наибольший интерес представляет поликонденсация в растворе, в эмульсии и на границе раздела двух жидких фаз (межфазная поликонденсация).

На практике фенилон получают двумя методами: эмульсионной поликонденсацией и поликонденсацией в растворе.

Рис. XVI.8. Зависимость характеристической вязкости полимера от концентрации акцептора HCl при эмульсионной поликонденсации *m*-фенилендиамина и дихлорангирида изофталевой кислоты:



При эмульсионной поликонденсации на процесс образования полиамида большое влияние оказывают также *высаливатели* (обычно хорошо растворимые в воде неорганические нейтральные соли, например NaCl), применяемые для увеличения коэффициента распределения диаминна и для регулирования состава фаз двухфазной системы. Часто высаливателем и акцептором может служить одно и то же соединение, например Na₂CO₃.

Рис. XVI.8 иллюстрирует зависимость характеристической вязкости полимера от концентрации акцептора HCl при эмульсионной поликонденсации *m*-фенилендиамина и дихлорангидри-

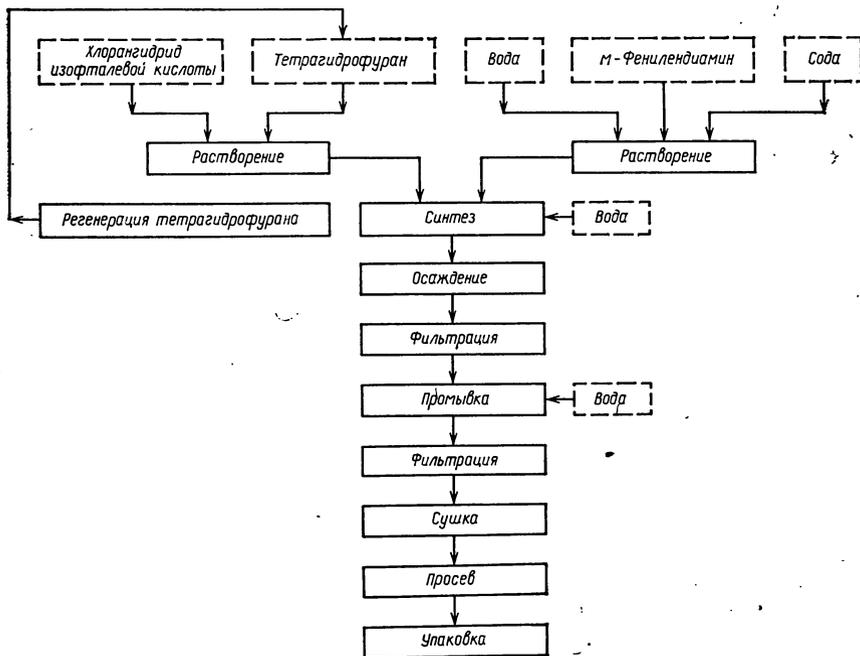


Рис. XVI.9. Схема получения фенилона методом эмульсионной поликонденсации.

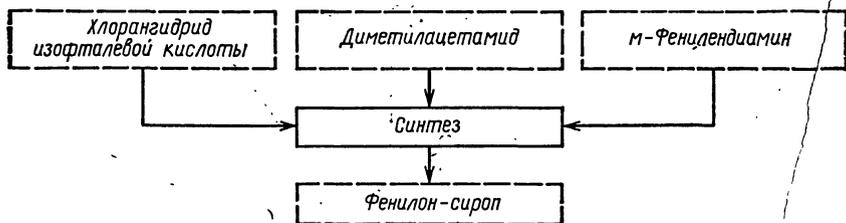


Рис. XVI.10. Схема получения фенилона методом поликонденсации в растворе.

да изофталевой кислоты. Как видно из рисунка, полиамид с наибольшей характеристической вязкостью образуется при содержании акцептора близким к 2 моль/моль HCl.

Общая схема получения фенилона методом эмульсионной поликонденсации приведена на рис. XVI.9. Раствор хлорангидрида изофталевой кислоты смешивают с охлажденным до 5—10 °С водным содовым раствором *m*-фенилендиамина при энергичном перемешивании. Полимер образуется преимущественно в органической фазе эмульсии, а выделяющийся хлористый водород нейтрализуется в водной фазе. Далее полимер осаждают, отфильтровывают, промывают горячей водой, снова отфильтровывают и сушат при 100—110 °С под вакуумом. После просева получают фенилон в виде тонкодисперсного порошка.

Общая схема получения фенилона поликонденсацией в растворе приведена на рис. XVI.10. По этому методу твердый хлорангидрид изофталевой кислоты вводят в охлажденный до температуры от —10 до —15 °С перемешиваемый раствор *m*-фенилендиамина в диметилацетамиде. Выделяющийся при поликонденсации хлористый водород реагирует с диметилацетамидом, образуя гидрохлорид диметилацетамида, который частично выпадает в осадок. Поликонденсация заканчивается через 40—60 мин. В результате получают вязкий раствор фенилона в диметилацетамиде, содержащий 5—10% хлористого водорода в виде гидрохлорида диметилацетамида. Такой раствор (фенилон-сырец) используют без какой-либо дополнительной обработки для получения пленок, покрытий, лаков, композиционных материалов. Иногда раствор перед использованием подвергают нейтрализации, фильтрации, разбавлению, что часто бывает проще и экономичнее, чем выделение полимера из сиропа и его повторное растворение.

Переработка полиамидов

Полиамиды перерабатывают в изделия различными методами. Наиболее распространенными из них являются литье под давлением, экструзия, центробежное литье.

Для получения высококачественных изделий необходима тщательная сушка полиамидов. Полиамиды высушивают обычно

в вакуум-сушилках при 80—100 °С в тонком слое до содержания влаги не более 0,1%.

Для переработки полиамидов применяют литьевые машины с предпластикатором. Необходимость предварительной пластикации объясняется рядом причин: низкой теплопроводностью полиамидов, высокой температурой плавления, узкими интервалами температур плавления и разложения. В предпластикаторе происходит гомогенизация литьевой массы, после чего она впрыскивается в форму. Изделия, отлитые из предварительно пластицированной массы, имеют более высокую степень кристалличности, меньшие внутренние напряжения, повышенную механическую прочность.

Полиамиды имеют низкую вязкость расплава (в среднем $2 \cdot 10^2$ — $4 \cdot 10^2$ Па·с), поэтому они хорошо заполняют формы сложной конфигурации. Однако вследствие низкой вязкости часть расплава может преждевременно вытекать из сопла, что вызывает необходимость применения специальных запорных устройств.

Температуру в материальном цилиндре литьевой машины поддерживают на 20—40 °С выше температуры плавления полимера, но в каждом случае ее подбирают опытным путем в зависимости от размеров и формы изделия.

При переработке полиамидов необходимо применять высокие скорости литья, поскольку эти полимеры имеют небольшой температурный интервал перехода из расплава в твердое состояние (в противном случае материал может затвердеть, не заполнив форму). Большое значение имеет расположение литников и правильная конструкция формы, в которой должна быть учтена усадка (для полиамидов она колеблется от 1 до 2,5%).

Методом экструзии перерабатывают полиамиды с более высокой молекулярной массой. Профильные изделия из полиамидов — ленты, листы, трубы, шланги, пленки и другие — изготавливают на экструзионных машинах со специальной конструкцией шнека.

Полиамидные пленки изготавливают из расплава, который выдавливают после повторного плавления крошки или непосредственно из поликонденсационного автоклава через фильеру с определенной шириной щели. Полимер в виде полотна поступает на охлаждающий барабан, а затем в ширительную машину, где происходит растяжение пленки приблизительно в 4 раза, ее ориентация и упрочнение.

Центробежным литьем изготавливают изделия сравнительно больших размеров, например зубчатые колеса. Расплав полимера поступает в форму, которая представляет собой камеру, вращающаяся с частотой 1200—5000 об/мин.

Методы прессования, спекания и вальцевания используются при переработке полиамидов в меньшей степени. При прессовании полиамидов очень трудно получить изделия толщиной более 3—5 мм, так как возможно образование спекшихся частиц

внутри изделий. Поэтому прессование применяется практически только для изготовления тонких плит.

Для получения изделий или покрытий методом спекания сначала формируют изделие из порошка на холоду, а затем прогревают в масле под вакуумом или в защитной атмосфере. Детали, изготовленные таким образом, не имеют внутренних напряжений и отличаются очень высокой стойкостью к истиранию.

Полиамидные покрытия наносят методом вибровихревого напыления, а покрытия на ткани, пленки и неметаллические поверхности — поливом растворов. Перспективным методом нанесения покрытий является погружение подогретых деталей в «кипящий» слой из полиамидного порошка с последующим сплавлением частиц на поверхности в однородную пленку. «Кипящий» слой создается пропуском инертного газа через порошок.

На вальцах перерабатывают только пластифицированные смешанные полиамиды. Однородные полиамиды не вальцуют, так как они имеют малую пластичность и разлагаются при температуре вальцевания.

Переработка полиамидов в изделия из расплава осуществляется при высоких температурах, давлениях и в пресс-формах, иногда довольно сложных в изготовлении. Этим методом нельзя получать крупногабаритных изделий, так как при охлаждении расплава появляются внутренние напряжения, вызывающие иногда растрескивание материала. Для поли- ϵ -капроамида эти недостатки удалось в некоторой степени устранить, используя метод скоростной полимеризации ϵ -капролактама (см. с. 390), по которому формование изделия происходит не в результате охлаждения расплава, а в результате полимеризации ϵ -капролактама и кристаллизации образующегося полимера. Такой способ получил название *химического формования*.

Свойства и применение полиамидов

Молекулярная масса технических полиамидов колеблется в пределах 8 000—25 000. По внешнему виду это твердые рогоподобные продукты от белого до светло-кремового цвета. Некоторые из них, преимущественно сополимеры, почти прозрачны. Температура плавления кристаллических алифатических полиамидов находится в пределах 180—280 °С. С увеличением числа амидных групп в макромолекуле полиамида повышается температура его плавления, увеличивается жесткость и твердость. Полиамиды с нечетным числом метиленовых групп между амидными связями плавятся при более низкой температуре, чем полиамиды с четным числом метиленовых групп, на единицу меньшим данного нечетного.

Полиамиды отличаются высокой прочностью при ударных нагрузках и эластичностью, обладают способностью к холодной вытяжке, протекающей с образованием «шейки» и уменьшени-

ем диаметра образца полимера. В результате вытяжки длину волокна или пленки из полиамида можно увеличить в 4—6 раз.

Гомополиамиды хорошо растворяются только в сильнополярных растворителях, таких, как концентрированные серная, соляная, азотная, муравьиная и некоторые другие кислоты, в фенолах, амидах; они не растворяются в воде, углеводородах, низших спиртах. Растворы щелочей разрушают полиамиды.

При нагревании полиамидов на воздухе происходит их окислительная деструкция, резко увеличивающаяся под действием ультрафиолетовых лучей и солнечного света. В расплавленном состоянии при контакте с воздухом окисление происходит настолько быстро, что через несколько минут начинается потемнение расплава. Окисление полиамидов сопровождается резким ухудшением их физико-механических свойств.

Физико-механические показатели полиамидов приведены в табл. XVI.1.

Свойства полиамидов могут быть значительно улучшены введением различных наполнителей — графита, талька, дисульфида молибдена, стеклянного волокна и др.

Наполнители несколько снижают эластичность материала, но уменьшают водопоглощение, коэффициент трения и термический коэффициент линейного расширения. Изделия из наполненных полиамидов имеют более стабильные показатели физико-механических свойств, повышенную деформационную стойкость, более стабильные размеры, мало изменяющиеся под воздействием температуры и влаги (например, материалы П-68-Т-20, П-68-Т-40, П-68-ДМ-1,5, наполненные графитом, дисульфидом молибдена и тальком соответственно). Это дает возможность использовать высоконаполненные полиамиды в радиоэлектронике и приборостроении для изготовления деталей с жесткими размерами допусков, работающих при температурах от —60 до 120 °С.

Полиамиды обладают хорошими антифрикционными свойствами. Введение антифрикционных наполнителей, например графита и дисульфида молибдена, еще более повышает износостойкость полиамидов и снижает коэффициент трения примерно в 1,5 раза. В качестве конструкционного, антифрикционного, электроизоляционного материала все большее применение находит полиамид 12, пониженное водопоглощение которого обеспечивает стабильность размеров изделий даже при работе во влажных средах.

Сочетание высокой механической прочности с хорошими антифрикционными и электроизоляционными свойствами, коррозионной и химической стойкостью выдвинуло полиамиды в ряд важнейших конструкционных материалов. Из полиамидов изготавливают шестерни, вкладыши подшипников, втулки, ролики, муфты, ползуны, лопасти гребных винтов, вентиляторов, детали электроизоляционного назначения, медицинские инструменты.

Таблица XVI.1. Физико-механические свойства неплавлененных полиамидов

Показатель	Полиамид						Полиамид 12
	6,6/6 (50 : 50)	6,8	6	6,6	Капронт	Фенилон	
Плотность, кг/м ³	1120	1100	1130	1140	1160	1300—1400	1010—1020
Разрушающее напряжение, МПа при растяжении	44,1—49,0	44,1—49,0	54,0—68,7	78,5—107,9	88,3—93,2	78,5	49,0
при сжатии	68,6—83,4	83,1—98,1	83,1—98,1	98,1—117,7	17,7—122,6	—	58,9
при статическом изгибе	27,5—29,4	98,1—117,7	88,3—98,1	98,1—107,9	117,7—147,2	107,9	63,8
при срезе	—	54,0	58,9	—	—	—	—
Модуль упругости при растяжении, МПа	549	1079—1177	785—981	1570	2021—2266	—	1570
Ударная вязкость, кДж/м ²	196—245	98—118	98—128	98—157	98—157	98	88—98
Относительное удлинение при разрыве, %	300—350	100	100—150	100	120	50	250
Твердость по Бринеллю, МПа	40—45	100—150	100—120	80—100	200—250	До 340	75
Температура плавления, °С	168—176	213—221	210—215	—	220	430	175—180
Теплостойкость, °С	115	205—210	200	230	220—230	270	140
по Вика	65	60	55	65	—	—	—
по Мартенсу	0,23	0,24	0,24	0,24—0,29	0,24—0,29	0,19	0,24
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	—	—	—	0,08	—	1,42	2,60
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	—	—	—	—	—	—	—
Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁵ /°С	(13—13,5)·10 ⁻⁵	(11—12)·10 ⁻⁵	11·10 ⁻⁵	(5—6)·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵	34·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵
Удельное электрическое сопротивление, Ом	—	—	1·10 ¹³ —1·10 ¹⁴	—	—	1·10 ¹⁴	6,8·10 ¹⁵
поверхностное, Ом	—	—	10 ¹⁴	10 ¹⁴	—	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁵
объемное, Ом·см	—	0,03	0,02—0,03	0,02	—	—	0,02—0,025
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	—	—	—	—	—	—	—
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	—	—	4,2	4,0	—	—	3—5
Электрическая прочность, кВ/мм	—	20	25	20—25	—	22	28—30
Водопоглощение, %	6—8	0,4	8—12	7—8	2	2,7	1,7
Бензостойкость, %	0,2	—	—	0,4	—	—	—

Подшипники и другие трущиеся детали из полиамидов могут работать без смазки или при смазывании водой. Детали из полиамидов, наполненные графитом, тальком и дисульфидом молибдена, способны к самосмазыванию. В связи с этим применение полиамидов особенно целесообразно в текстильной и пищевой промышленности, где по условиям работы смазка узлов трения затруднена или нежелательна.

Полиамиды находят широкое применение для изготовления пленочных материалов, лаковых покрытий, пропиточных составов и клеев. Полиамидные пленки применяют в качестве светопрозрачного покрытия при выращивании ранних овощных культур, как упаковочный материал; из них получают кинопленку, искусственную кожу и другие материалы. Высокой прочностью отличаются армированные полиамидные пленки.

Полиамидные покрытия обладают высокой механической прочностью и хорошей химической стойкостью. Их применяют для защиты труб и резервуаров, изоляции электрических проводов, изготовления слоистых материалов, отделки ткани, кожи и т. д.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАМИДЫ

Одним из наиболее распространенных способов модификации свойств полиамидов является синтез сополимеров. Выпускается широкий ассортимент сополимеров полиамидов (полиамиды 68,

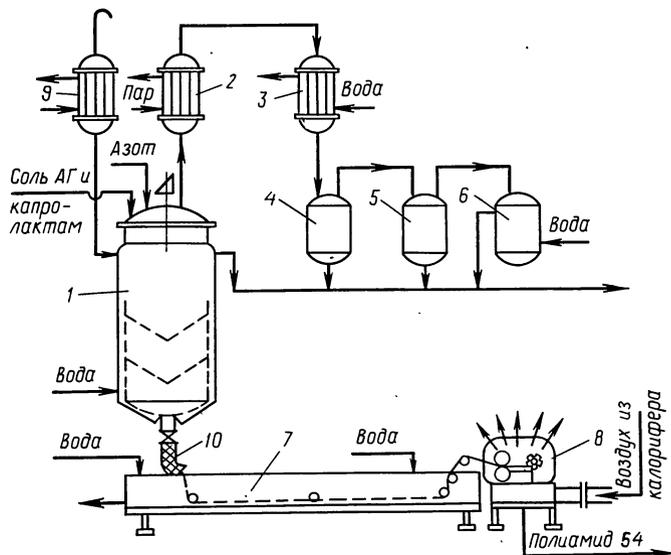


Рис. XVI.11. Схема процесса производства полиамида 54:

1 — реактор поликонденсации; 2 — трубчатый дефлегматор; 3 — холодильник; 4 — сборник воды; 5 — буферная емкость; 6 — гидравлический затвор; 7 — охлаждающая ванна; 8 — резательный станок; 9 — дефлегматор; 10 — фильтр.

54, 548, 42/10 и др.), сочетающих комплекс таких ценных свойств, как эластичность, износостойкость, механическая прочность, адгезионные свойства и др.

На рис. XVI.11 приведена технологическая схема получения одного из сополимеров — полиамида 54.

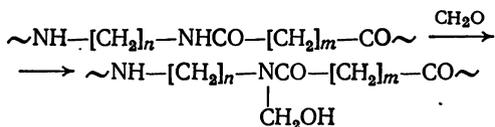
В реактор поликонденсации 1 загружают соль АГ и ϵ -капролактam и при непрерывном перемешивании в токе азота (содержание O_2 не более 0,05%) повышают температуру до 240—260 °С. В процессе поликонденсации выделяется вода, пары которой, выходя из реактора, увлекают с собой пары ϵ -капролактама.

В трубчатом дефлегматоре 2 лактам конденсируется и стекает обратно в реактор. По окончании процесса поликонденсации расплавленный полимер проходит через фильтр 10 и в виде ленты поступает в охлаждающую ванну 7. Далее ленту подают в резательный станок 8 для получения крошки. (В резательный станок подают также горячий воздух из калорифера для осушки крошки.) Готовый полимер поступает на упаковку.

Степень кристалличности сополиамидов меньше, чем гомополимеров, они плавятся при более низких температурах и имеют лучшую растворимость в слабополярных растворителях.

Растворы сополиамидов в водно-спиртовых смесях или других растворителях применяют в качестве клеев для склеивания полиамидных пленок или изделий из полиамидов, а также для производства полиамидных пленок методом полива.

Другой важный способ модификации полиамидов — получение гидроксиметилполиамидов:



В зависимости от типа исходного полиамида и степени замещения можно получить гидроксиметилполиамиды с различными свойствами. Однако все они сохраняют характерные для полиамидов стойкость к ароматическим и хлорированным углеводородам, маслам, жирам, плесени, бактериям, высокие механические показатели и одновременно приобретают высокую адгезию ко многим материалам благодаря наличию полярных гидроксиметильных групп.

Гидроксиметилполиамиды — термореактивные олигомеры, способные при нагревании до 150—200 °С или в присутствии кислотных катализаторов при комнатной температуре переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. На их основе разработано несколько марок клеев СПФЭ 2/10, МПФ-1.

Полиамиды можно модифицировать эпоксидными олигомерами. При этом аминогруппы полиамидов взаимодействуют с глицидными группами эпоксидных олигомеров с образованием линейных или трехмерных блок-сополимеров. Однако эту реакцию обычно используют для отверждения эпоксидных олигомеров низкомолекулярными полиамидами, полученными из поли-

аминов (этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин и др.) и ди- и тримеризованных ненасыщенных жирных кислот льняного, соевого и тунгового масел. Получаемые олигомеры известны под названием «олигоамиды» Л-18, Л-19, Л-20.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАМИДОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В процессе производства полиамидов используются различные химические соединения — алифатические и ароматические диаминны, кислоты, хлорангидриды кислот, лактамы, метанол и т. д. Многие из них токсичны. Так, гексаметилендиамин оказывает резкое раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз, вызывает изменения со стороны крови, а также сосудистые нарушения в легких, почках и сердце. Предельно допустимая концентрация гексаметилендиамина в воздухе рабочих помещений составляет $1 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

ϵ -Капролактам может вызывать тошноту, изжогу, головные боли, а при остром отравлении — одышку и судороги. Предельно допустимая концентрация ϵ -капролактама в воздухе производственных помещений $1 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

Помещения и установки для получения полиамидов должны быть оборудованы в соответствии с нормами, установленными для производств данной категории.

Полиамиды вырабатываются в виде порошка или мелкой крошки. Поэтому при работе с ними необходимо пользоваться противопыльными повязками или респираторами и спецодеждой из мягкой хлопчатобумажной ткани.

При длительном контакте с полиамидами возможны различного вида дерматиты кожи (особенно влажной) из-за наличия в полимере остаточного мономера, поэтому работать с полиамидами рекомендуется в резиновых перчатках.

Полиамиды пожароопасны при контакте с открытым огнем. Пылевоздушные смеси полиамидов взрывоопасны. При нагревании полиамидов тепловых взрывов не происходит.

При высокотемпературной переработке полиамидов происходит незначительное выделение остаточного мономера и летучих продуктов частичной деструкции. Поэтому рабочие помещения, в которых производят переработку полиамидов, должны быть снабжены надлежащей местной и общей вентиляцией, а процесс переработки должен быть максимально механизирован и автоматизирован.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962. с. 523.
Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. М. — Л., Химия, 1964. 610 с.

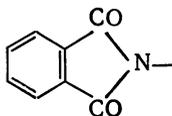
- Роговин Э. А.* Основы химии и технологии химических волокон. М., Химия, 1975. т. II. 344 с.
- Соколов Л. Б.* Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., Химия, 1979. 175 с.
- Вольф Л. А., Хайтин Б. Ш.* Производство поликапроамида. М., Химия, 1976.
- Нелсон У. Е.* Технология пластмасс на основе полиамидов. Пер. с англ./Под ред. А. Я. Малкина. М., Химия, 1979. 212 с.
- Термостойкие ароматические полиамиды. М., Химия, 1975. 256 с.

Глава XVII.

ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

полиимиды

Полиимиды относятся к числу высокотермостойких гетероциклоцепных полимеров, содержащих циклические имидные группы, как правило, конденсированные с бензольными ядрами или другими циклами:

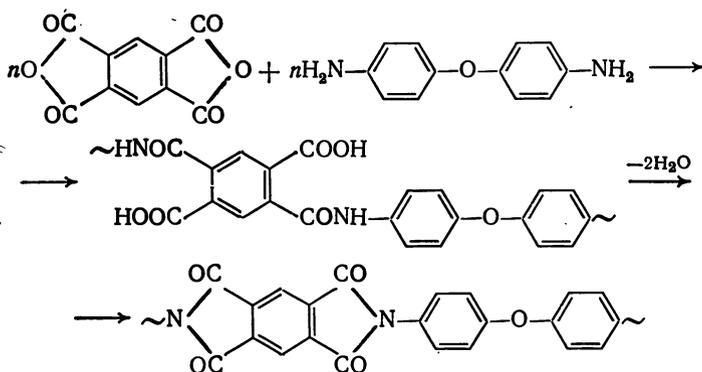


Впервые полиимиды были получены в 1908 г. при попытке выделения в чистом виде 4-аминофталевого ангидрида. Однако систематические исследования в этой области начались только в конце 50-х — начале 60-х годов, после того как были разработаны и освоены промышленные способы производства тетракарбонновых кислот, являющихся одним из компонентов для синтеза большого числа полиимидов. К настоящему времени их производство освоено в ряде стран (СССР, США, Франция и др.). На основе полиимидов изготавливаются практически все виды полимерных материалов: пленки, пластмассы, лаковые покрытия, волокна, пеноматериалы, заливочные компаунды. Широкое применение полиимидов в современной технике (авиации, космической технике, электронике) объясняется тем, что эти полимеры длительно сохраняют высокие физико-химические показатели в очень широком интервале температур (от -270 до 300°C).

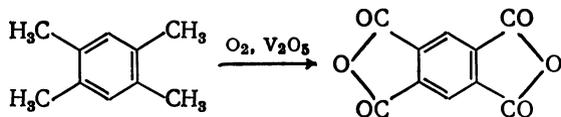
Синтез полиимидов

По химическому строению полиимиды делятся на алифатические и ароматические, линейные и сетчатые. Различают полиимиды с пяти-, шести- и семичленными имидными циклами. По-

лиимиды получают полимеризацией и поликонденсацией. Наибольшее практическое применение нашли ароматические полиимиды с пятичленными имидными циклами, синтезируемые обычно поликонденсацией тетракарбоновых кислот, содержащих попарно две карбоксильные группы в орто-положении друг к другу (преимущественно их диангидридов) и диаминов. Часто синтез полиимидов проводят в две стадии, получая на первой стадии высокомолекулярную растворимую полиаминокислоту, из которой формируют пленки, волокна, покрытия, и затем уже в готовых изделиях проводят циклодегидратацию до полиимидов; например



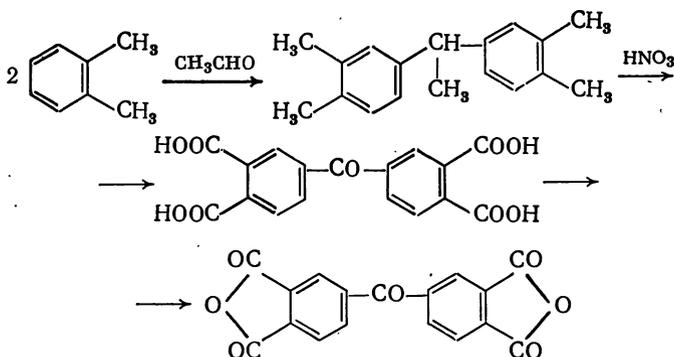
Исходными веществами для синтеза полиимидов являются диангидриды тетракарбоновых кислот и первичные диамины (реже диизоцианаты). Наибольшее распространение получил пиромеллитовый диангидрид (диангидрид 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты), синтезируемый окислением дуrolа (одной из высококипящих фракций нефтей) на катализаторе — пентоксиде ванадия:



Пиромеллитовый диангидрид представляет собой белое твердое кристаллическое вещество с т. пл. $286-287^\circ C$; во избежание гидролиза его хранят в условиях, не допускающих попадания влаги. Очищают пиромеллитовый диангидрид кристаллизацией из различных растворителей или вакуум-сублимацией.

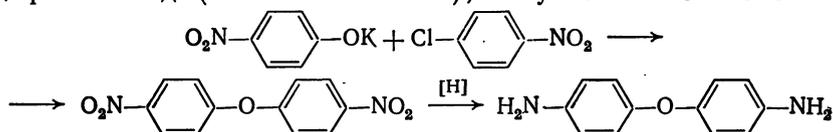
При получении полиимидных клеев и связующих для армированных пластиков применяется диангидрид 3,3',4,4'-бензофе-

нонтетракарбоновой кислоты:



Несколько реже для синтеза полиимидов применяются диангидриды 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой, 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислот.

Из диаминов наибольшее применение находит 4,4'-диаминодифенилоксид (т. пл. 191—192°C), получаемый по схеме:



Кроме того, для синтеза полиимидов используют *m*-фенилендиамин, бензидин, 4,4'-диаминодифенилметан и др.

Первую стадию синтеза полиимидов — образование полиамидокислот — проводят в условиях низкотемпературной поликонденсации эквимольных количеств диангидрида тетракарбоновой кислоты и диамина в растворе*. В качестве растворителей применяются *N,N*-диметилформамид, *N,N*-диметилацетамид, *N*-метилпирролидон, диметилсульфоксид и другие, растворяющие исходные вещества и полимер. При использовании в реакции алифатических кетонов (например, ацетона), простых циклических эфиров (например, диоксана или тетрагидрофурана) высокомолекулярные полиамидокислоты образуются при добавлении в реакционную систему значительных количеств воды [до 30% (масс.)], ускоряющей реакцию. Образование полиамидокислот катализируется карбоновыми кислотами, причем такой катализ наиболее эффективен при использовании низкоосновных диаминов и малореакционноспособных диангидридов. При синтезе с участием этих соединений обнаруживается также автокатализ за счет образующихся при реакции карбоксильных групп. Как правило, реакцию проводят при 15—25°C, в ряде случаев хорошие результаты достигаются и при повышении

* Образование полиамидокислот — равновесная реакция, константа равновесия которой в значительной степени зависит от химического строения исходных веществ, природы растворителя и температуры.

температуры реакции до 50—75 °С. Концентрация раствора полиамидокислоты равна 10—25% (масс.). Среднемассовая молекулярная масса полиамидокислот колеблется в пределах 22 500—266 000.

Особенностью полиамидокислот является их самопроизвольная деструкция (обусловленная обратимым характером процесса), приводящая к уменьшению молекулярной массы. Деструкция протекает как в растворе (разбавленном или даже концентрированном), так и в твердой фазе. Склонность полиамидокислот к разложению обусловлена особенностями строения *o*-карбоксамидной группы. Карбоксильная группа в орто-положении к амидной связи ускоряет на много порядков распад этой связи из-за склонности к замыканию ангидридного цикла, который в присутствии влаги гидролизуется до кислоты. Поэтому особое значение эта реакция приобретает при синтезе во влажных растворителях амидного типа, а также в процессе термической циклизации полиамидокислот, протекающей с выделением воды.

Циклизацию полиамидокислот осуществляют термически или каталитически в присутствии химических агентов. Термический способ заключается в нагревании раствора полиамидокислоты или чаще ее пленки, волокна или порошка в вакууме или инертной атмосфере с повышением температуры примерно до 300 °С. При этом молекулярная масса (степень полимеризации) сначала резко уменьшается (в области температур от 100 до 180 °С), а затем при более высоких температурах вновь начинает возрастать, что обусловлено протеканием в таких условиях полициклоконденсации по концевым amino- и ангидридным группам.

Таким образом, термическая циклодегидратация полиамидокислот представляет собой сложный процесс; в котором протекают последовательно-параллельные реакции собственно имидизации, разложения полиамидокислот и поликонденсации образующихся фрагментов макромолекул, причем в зависимости от условий преобладать могут различные реакции.

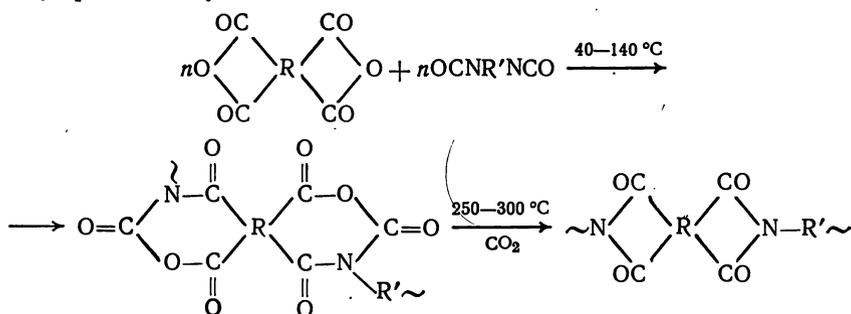
Обработка полиамидокислот в растворе без их выделения, порошков или материалов на основе полиамидокислот химическими агентами, главным образом, смесями ангидридов карбоновых кислот (чаще уксусного ангидрида) и третичных аминов (пиридина) позволяет снизить температуру циклизации до 20—100 °С и получить полиимиды со степенью полимеризации, практически не отличающейся от степени полимеризации исходных полиамидокислот. По окончании каталитической циклизации полимеры в ряде случаев подвергают кратковременной термообработке при 300—350 °С. При действии на полиамидокислоты таких соединений, как *N,N'*-дициклогексилкарбодимид или ангидрид трифторуксусной кислоты, образуются полимеры с изоимидными (иминолактонными) группами, которые при повышенных температурах превращаются в нормальные имидные

циклы. Процесс циклизации можно контролировать по изменениям в ИК-спектрах полимеров: исчезновению полос поглощения при 1710 и 1680 см^{-1} , характерных для $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной и амидной групп соответственно; увеличение интенсивности полос поглощения при 1730 и 1780 см^{-1} , характерных для антисимметричных и симметричных валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -групп пятичленных имидных циклов, при 1380 см^{-1} — для связи $\text{N}-$ и при 720 см^{-1} — для пятичленного имидного цикла.

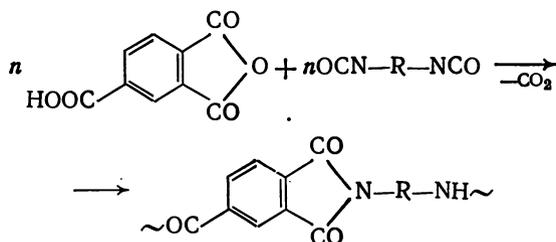
Для растворимых и плавких полиимидов, которые можно перерабатывать на заключительной стадии, т. е. после имидизации, хорошие результаты получены также при одностадийной полициклоконденсации в высококипящих растворителях (нитробензол, *m*-крезол) при 160—210 °С, когда рост цепи полимера протекает одновременно с замыканием имидного цикла, причем в ряде случаев лимитирующей стадией реакции является образование амидокислоты, а не ее циклизация. Так как процесс одностадийной полициклоконденсации является равновесным, то для получения высокомолекулярных полиимидов необходимо тщательное удаление низкомолекулярного продукта реакции (воды), что достигается пропусканием сухого инертного газа (аргона, азота) через реакционную массу. Этот процесс существенно ускоряется в присутствии катализаторов — карбоновых кислот, третичных аминов и амидов карбоновых кислот. При этом значительно понижается температура реакции (от 200—210 до 140—160 °С) и/или сокращается ее продолжительность. Проведение одностадийной полициклоконденсации в присутствии карбоновых кислот позволило также получить высокомолекулярные полиимиды с шестичленными имидными циклами, образующимися, например, при использовании диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты.

Полиимиды со степенью циклизации, близкой к 100% (99% и выше), образуются в результате одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации в растворе или каталитической имидизации полиамидокислот в растворе.

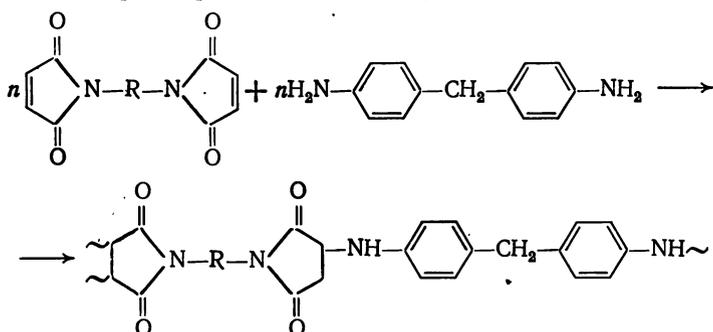
Из других способов синтеза полиимидов следует отметить реакцию диангидридов тетракарбоновых кислот и диизоцианатов, протекающую по схеме:



Реакцию проводят в диметилформамиде, диметилацетамиде или других дипольных апротонных растворителях в присутствии катализаторов — третичных аминов или монокарбоновых кислот. Наибольшее распространение эта реакция получила при синтезе полиамидоимидов, которые наряду с полиимидами в последнее время находят широкое практическое применение. Вместо тетракарбоновых кислот в этом случае используются производные трикарбоновых кислот (чаще всего ангидрид тримеллитовой кислоты). Образование полиамидоимидов протекает по схеме:



Термореактивные полиимиды полимеризационного типа получают взаимодействием ненасыщенных бисимидов или олигоимидов (например, бисмалеимидодифенилметана) с диаминами, бисмеркаптанами и другими (например, 4,4'-диаминодифенилметаном) при избытке ненасыщенного компонента. При этом протекают две реакции: миграционная сополимеризация нуклеофила с активированной двойной связью ненасыщенного имида и его трехмерная гомополимеризация:



Особенностью образования подобных трехмерных полиимидов является отсутствие низкомолекулярных летучих продуктов реакции, которые увеличивают пористость материалов. Этот процесс обычно проводят при 160—200 °С.

Производство полиимидов

Технология получения ароматических линейных полиимидов отличается от технологии получения большинства других линейных конденсационных полимеров тем, что процесс осуществля-

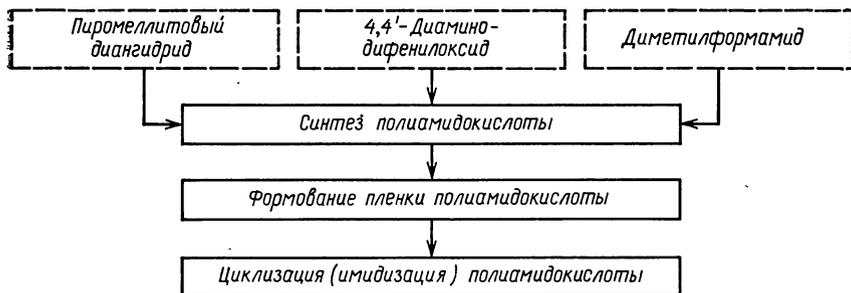


Рис. XVII.1. Схема получения полиимидной пленки ПМ двухстадийной поликонденсацией.

ется в две стадии, и стадия циклодегидратации полиамидокислот проводится в самих полимерных материалах (изделиях).

Схема получения полиимидной пленки ПМ двухстадийной поликонденсации приведена на рис. XVII.1.

Первая стадия аналогична стадии получения ароматических полиамидов в растворе. Поскольку реакция ангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов протекает со значительным экзотермическим эффектом, необходим тщательный отвод тепла из реакционной зоны. Для этого к раствору диамина в сухом диметилформамиде постепенно, при перемешивании добавляют диангидрид. Обратный порядок введения в реакцию исходных компонентов, т. е. добавление диамина к раствору диангидрида, так же как и смешение растворов обоих компонентов, приводит к получению более низкомолекулярных полиамидокислот. (В ряде случаев синтез проводят в атмосфере инертного газа). Следует, однако, учитывать, что получение полиамидокислоты очень высокой молекулярной массы не всегда целесообразно, так как при этом образуются высоковязкие растворы, которые трудно транспортировать по трубопроводам и перерабатывать. Кроме того, вследствие деструкции молекулярная масса полиамидокислот при их хранении и особенно при нагревании выше 100°C заметно снижается. Для предотвращения разложения полиамидокислоты хранят при $0-5^{\circ}\text{C}$.

Раствор полиамидокислоты тщательно фильтруют, обезвоздушивают и подают непрерывно на тонкую полиимидную подложку, нанесенную на металлическую ленту. Растворитель удаляют, пропуская такую ленту через сушильную камеру часто с принудительной циркуляцией сухого инертного газа (азота), нагретую примерно до 100°C , а затем пленку пропускают через термокамеру с градиентом температур от 150 до 300°C также в атмосфере инертного газа. Окончательная обработка пленки проводится нагреванием ее кратковременно (15 мин) при еще более высоких температурах (вплоть до 400°C). Для двухосной ориентации пленку полиамидокислоты подвергают термообра-

ботке в специальных зажимах, не допускающих ее усадки. При этом механическая прочность полиимидной пленки значительно повышается. Для более эффективного удаления растворителя и выделяющейся при циклизации воды пленку полиамидокислоты нагревают до 250 °С под давлением, пропуская ее через одну или несколько пар валков.

Свойства полиимидов

Ароматические полиимиды представляют собой, как правило, окрашенные вещества, цвет которых зависит от химического строения исходных мономеров и способа синтеза полимера. Так, поли-4,4'-дифениленоксидпиромеллитимид светло-золотистого цвета (в пленке), тогда как поли-4,4'-дифениленпиромеллитимид темно-красного цвета. Из полиимидов, например с кардовыми группами, получают практически бесцветные прозрачные пленки. От многих органических полимеров полиимиды отличаются весьма высокой плотностью (до 1430 кг/м³).

Большинство ароматических полиимидов — аморфные вещества с различной степенью упорядоченности. Кристаллическая структура характерна для ряда полиимидов нормальных алифатических диаминов и для некоторых ароматических полиимидов, например для поли-1,4-фениленпиромеллитимида. Высокой склонностью к кристаллизации обладают полиимидоэфиры — продукты взаимодействия диангидридов, содержащих сложноэфирные связи и ароматических диаминов. В результате высокотемпературной обработки некоторую кристалличность приобретают полипиромеллитимиды таких диаминов, как *m*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилоксид и другие.

Ароматические полиимиды — высокотеплостойкие материалы. Наиболее высокую теплостойкость имеют полипиромеллитимиды и полинафтоиленимиды, практически не размягчающиеся вплоть до температуры начала разложения. Температура стеклования их, определенная расчетным путем и по данным релаксации напряжений, составляет 500 °С и выше. Теплостойкость других полиимидов хорошо регулируется варьированием природы исходных мономеров и составляет, как правило, от 300 до 430 °С.

Большинство ароматических полиимидов, особенно с высокой теплостойкостью, не растворяется в известных органических растворителях. Такие полиамиды растворимы только в смеси пентахлорида сурьмы и трихлорида мышьяка и с разложением в концентрированных азотной и серной кислотах. Введение в полиимидную цепь кардовых групп (фталидной, флуореновой и др.) приводит к существенному улучшению растворимости без снижения теплостойкости полимеров. Так, полипиромеллитимид анилинфталена растворим при комнатной температуре в диметилформамиде, диметилацетамиде, крезоле, *сим*-тетрахлорэтаноле, гексафторизопропаноле; полиимиды 3,3',4,4'-

бензофенонтетракарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислот и анилинфлуорена, кроме того, растворимы в метиленхлориде, хлороформе и некоторых других растворителях. Молекулярные массы перечисленных полиимидов (\bar{M}_w) достигает 200 000.

Ароматические полиимиды отличаются высокой радиационной стойкостью. Так, пленки из поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимида сохраняют хорошие механические и электрические характеристики после облучения электронами высокой энергии дозой 10^2 МДж/кг, тогда как пленки из полистирола и полиэтилентерефталата становятся хрупкими после облучения дозой 5 МДж/кг. Полиимиды стойки к действию озона, сохраняют 50% прочности после выдержки 3700 ч на воздухе с примесью 2% озона; они также стойки к УФ-излучению.

Полиимиды характеризуются несколько более высоким поглощением, чем многие другие гетероцепные полимеры. Вместе с тем пленка из поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимида сохраняет 75% исходного удлинения после кипячения в воде в течение 15 сут. Полиимиды разлагаются при действии гидразингидрата, щелочей, аминов и в меньшей степени минеральных кислот; нестойки при нагревании к действию диметилформамида, диметилацетамида. Наиболее высокой гидролитической стойкостью характеризуются полиимиды с шестичленными нафтоиленимидными циклами.

Важной особенностью полиимидов является их высокая термостойкость. По данным динамической термогравиметрии в вакууме и инертной атмосфере ароматические полипиромеллитимиды стойки до 500°C , выше этой температуры происходит значительное увеличение скорости уменьшения массы полимеров примерно до 35%. Затем скорость уменьшения массы стабилизируется, и полимерный остаток практически не теряет массы до 1000°C .

Данные изотермического нагревания также свидетельствуют о высокой термостойкости полиимидов. Например, уменьшение массы поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимида после прогрева в инертной атмосфере в течение 15 ч при 400, 450 и 500°C составляет 1,5, 3,0 и 7,0% соответственно.

Значительно интенсивнее, чем при чисто термическом воздействии, полиимиды разлагаются при термоокислении. Так, энергия активации, потери прочности и эластичности при прогреве полиимидных пленок на воздухе намного ниже, чем при термодеструкции (163 и 230 кДж/моль соответственно). Основными продуктами деструкции ароматических полиимидов являются оксид и диоксид углерода.

Полиимиды характеризуются самозатухающими свойствами, образуя при горении лишь небольшое количество дыма.

В ряду полиимидов наиболее ценным комплексом свойств обладает поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимид. Свойства пленки из поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимида (пленка

ПМ в Советском Союзе и пленка каптон Н в США) при комнатной температуре не отличаются от свойств полиэтилентерефталатной пленки, значительно превосходя их при повышенных температурах:

	Полиимид (пленка ПМ)	Полиэтилентерефталат
Плотность, кг/м ³	1430	1400
Температура стеклования, °С	520	80
Температура нулевой прочности, °С*	815	248
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа		
при 20 °С	170	160
при 200 °С	120	50
Относительное напряжение при разрыве, %		
при 20 °С	70	100
при 200 °С	90	125
Модуль упругости при растяжении, МПа	3000	3850
Термическое старение**		
при 250 °С	10 лет	Плавится
при 300 °С	1 год	—
при 350 °С	1 мес	—
при 400 °С	1 сут	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	1·10 ⁴	1·10 ⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ³ Гц	0,003	0,005
Диэлектрическая проницаемость при 10 ³ Гц	3,5	3,0
Электрическая прочность, кВ/25 мкм	7	7

* Температура, при которой пленка не разрушается в течение 5 с под напряжением 0,14 МПа.

** Продолжительность выдержки на воздухе до достижения 1%-ной деформации.

Пленка ПМ сохраняет гибкость и при криогенных температурах. Кроме чистой пленки выпускается пленка, покрытая с одной или двух сторон политетрафторэтиленом, которую можно сваривать при температуре не ниже 300 °С в течение короткого времени.

Высокая теплостойкость ароматических полипиромеллитимидов затрудняет переработку их обычными методами. Монолитные пластики получают по технологии, очень похожей на порошковую металлургию. Заготовки прессуют под давлением 100—200 МПа при температуре выше 400 °С и затем подвергают их механической обработке. Метод этот довольно сложен и дорог. Ниже приведены физико-механические показатели таких заготовок:

Плотность при 23 °С, кг/м ³	1420
Термический коэффициент линейного расширения, 10 ⁵ К ⁻¹	5—6
Деформационная теплостойкость, °С	357
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	95
при сжатии	155
при изгибе	120
Модуль упругости, МПа	
при растяжении	3150
при изгибе	3100

Ударная вязкость, кДж/м ²	
с надрезом	37,5
без надреза	51,4
Электрическая прочность, кВ/см	220
Дугостойкость, с	435
Водопоглощение, %	
за 24 ч	0,32
равновесное	3

В Советском Союзе разработаны полиимиды, содержащие простые эфирные связи в остатках аминного и кислотного компонентов. Эти полимеры пригодны для переработки прессованием при 370—390 °С и давлении от 50 до 200 МПа. Показатели физико-химических свойств таких полимеров приведены ниже:

Плотность, кг/м ³	1380
Модуль упругости при изгибе, МПа	3200
Ударная вязкость, кДж/м ²	50—80
Теплостойкость по Вика, °С	270
Температура длительной работоспособности, °С	210—230
Водопоглощение при 100 °С, %	0,8

Метод экструзии применяют для переработки полипиромеллитимидов алифатических диаминов с длинной полиметиленовой цепочкой, например 1,12-додекаметилендиамина.

На основе полиимидных связующих получены стеклопластики (СТП6 в Советском Союзе, скайбонд-700 в США и др.) со следующими характеристиками:

Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	
при 23 °С	400
при 300 °С (335 ч)	295
при статическом изгибе	
при 23 °С	530
при 315 °С (1850 ч)	75
Модуль упругости при изгибе, МПа	
при 23 °С	2180
при 300 °С (335 ч)	2180
при 315 °С (1850 ч)	14600

При формовании стеклопластиков возникают значительные трудности вследствие выделения больших количеств растворителя и низкомолекулярных продуктов циклизации. Наиболее перспективным является вакуум-формование, облегчающее выделение летучих из изделия и позволяющее получать стеклопластики большей плотности.

Армированные пластики с очень низким содержанием пор получают методами намотки и прессования с использованием в качестве связующих сравнительно низкоплавких композиций реакционноспособных олигомеров, например смеси бисмалеимидодифенилметана и 4,4'-диаминодифенилметана. Свойства такого армированного стеклопластика приведены ниже:

Плотность, кг/м ³	1900
Термический коэффициент линейного расширения, 10 ⁵ К ⁻¹	1,5
Деформационная теплостойкость (при 1,84 МПа), °С	349

Разрушающее напряжение, МПа	
при 23 °С	186
при 260 °С	157
при статическом изгибе	
при 23 °С	343
при 260 °С	245
при сжатии при 23 °С	230
Водопоглощение (за 24 ч), %	0,2

На основе полиимидов получены также эластичные и жесткие пенопласты. Процессы вспенивания и циклизации иногда разделяют, чаще совмещают, проводя процесс в течение нескольких часов при 300 °С.

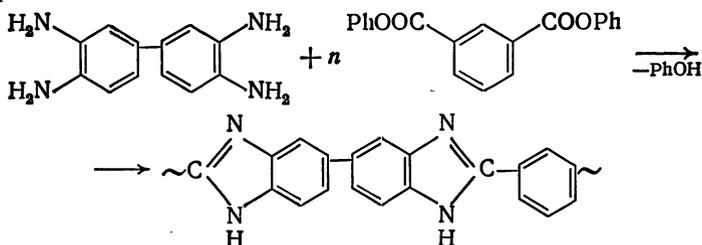
Применение полиимидов

Полиимидные пленки применяют для пазовой и обмоточной изоляции электродвигателей, в конденсаторах, гибких печатных схемах и т. п. Пластики на основе полиимидов используются в поршневых кольцах, подшипниках, уплотнениях, электрических соединениях, турбинах, арматуре атомных реакторов. Армированные стеклопластики перспективны для использования в качестве материалов для лопаток турбин, обтекателей самолетов, электронных печатных схем и т. п. Пенопласты на основе полиимидов применяются в качестве высокотермостойкой звукоизоляции, например в реактивных двигателях.

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ, ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ, ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ И ДРУГИЕ ПОЛИМЕРЫ

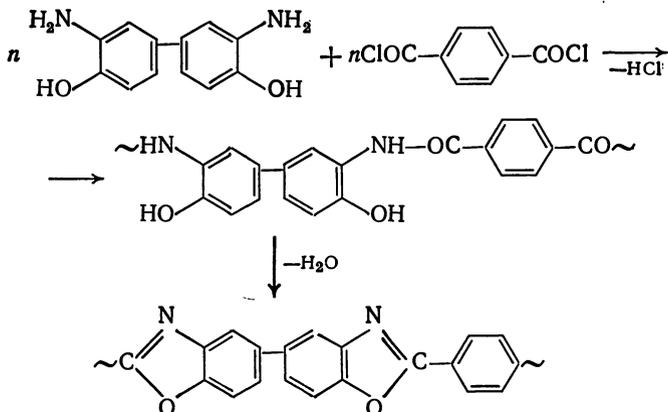
К полигетероциклоцепным полимерам кроме полиимидов относятся полибензимидазолы, полибензоксазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы, полибензоиленбисбензимидазолы и другие. Исходными веществами для синтеза таких полимеров, как правило, являются тетрафункциональные мономеры, которые используются в комбинации с бифункциональными мономерами или для синтеза лестничных или блок-лестничных полимеров также с тетрафункциональными мономерами.

Так, полибензимидазолы синтезируют взаимодействием тетраминов с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот, например

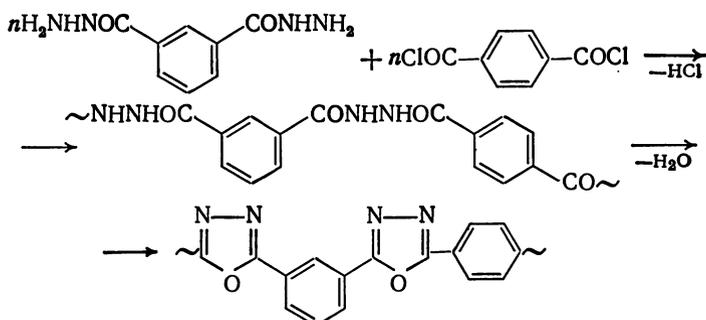


В основу получения полибензоксазолов положена реакция ди-

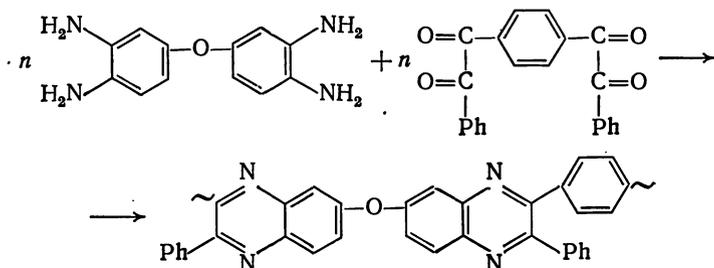
карбоновых кислот и их производных, чаще дихлорангидридов, с бис-орто-аминофенолами, протекающая по схеме



Поли-1,3,4-оксадиазолы получают полициклоконденсацией дигидразидов дикарбоновых кислот и дихлорангидридов дикарбоновых кислот:



Результатом взаимодействия двух тетрафункциональных мономеров — тетрааминов и бис(α -дикетонов) — является образование полифенилхиноксалинов:



Полигетероциклоцепные полимеры получают как одно-, так и двухстадийным способами. Одностадийный способ применяется в тех случаях, когда конечные полимеры растворимы и/или

плавки, т. е. могут быть переработаны обычными методами. Двухстадийный способ, аналогичный синтезу ароматических полиимидов, наиболее целесообразно использовать для получения неплавких и нерастворимых полимеров, перерабатываемых на стадии промежуточного гетероцепного полимера. Часто синтез полигетероциклоцепных полимеров проводят в среде полифосфорной кислоты, выполняющей функции растворителя, катализатора и дегидратирующего агента.

По физико-химическим свойствам такие полигетероциклоцепные полимеры, в общем, близки полиимидам. Различие в свойствах неразрывно связано с природой того или иного гетероцикла. Так, полибензоксазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы и особенно полифенилхиноксалины превосходят полиимиды по химической стойкости.

Из большого числа полигетероциклоцепных полимеров в настоящее время кроме полиимидов большое распространение получили полибензимидазолы, использующиеся в качестве связующих для стеклопластиков и высокотеплостойких клеев. Области их практического применения — космическая и авиационная техника. Перспективно их использование для склеивания сотовых конструкций в сверхзвуковой авиации.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Пиромеллитовый диангидрид оказывает раздражающее действие на кожу, однако летальная доза его для крыс очень высока. Необходимо избегать вдыхания этого вещества.

Данные о токсичности 4,4'-диаминодифенилоксида отсутствуют. Полагают, что в этом отношении он близок 4,4'-диаминодифенилметану, который имеет сравнительно высокую пиоральную токсичность, вызывая у отдельных людей раздражение кожного покрова. Ароматические тетрамины относятся к канцерогенным веществам. Особую опасность в этом плане представляет 3,3'-диаминобензидин. Канцерогенными свойствами обладают и другие мономеры бензидинового ряда, например 3,3'-дигидроксибензидин.

При производстве полиимидов в большом количестве применяется диметилформамид. Он обладает местным раздражающим и общетоксическим действием, проникает через дыхательные пути и неповрежденные кожные покровы. Предельно допустимая концентрация 10^{-5} кг/м³.

Диметилацетамид по действию аналогичен диметилформамиду, но менее токсичен.

При синтезе гетероциклоцепных полимеров, а также ароматических полиамидов для высокопрочных и высокомодульных волокон, используют гексаметилфосфортриамид, работа с которым из-за канцерогенности требует особой предосторожности.

ЛИТЕРАТУРА

- Бессонов М. И. и др. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л., Наука, 1983. 308 с.
- Выгодский Я. С., Виноградова С. В. В кн.: Итоги науки и техники. М., ВИНТИ, 1975. т. 7, с. 14—76.
- Жардаш И. Е., Телешов Э. Н. — В кн.: Итоги науки и техники. М., ВИНТИ, 1971. т. 1, 167 с.
- Коршак В. В. Термостойкие полимеры, М., Наука, 1969. 479 с.
- Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. Пер. с англ. М., Химия, 1972. 280 с.
- Мономеры для поликонденсации./Под ред. Т. Кемпбелла и Дж. Стилла. Пер. с англ. М., Мир, 1976. 632 с.
- Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. Пер. с нем./Под ред. Я. С. Выгодского. М., Химия, 1984. с. 1056.

Глава XVIII.

ФУРАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Фурановые полимеры представляют собой гетероцепные высокомолекулярные соединения, получающиеся из мономерных соединений ряда фурана — фурфурола, фурилового спирта и фурфурилиденкетон (например, фурфурилиденацетон). В зависимости от применяемых мономеров фурановые полимеры делятся на фурфурольные, фуриловые и фурфуролацетоновые.

Полифункциональность производных фурана вследствие наличия ненасыщенных связей в цикле, карбонильной и винильной групп в боковой цепи, а также подвижных атомов водорода обуславливает возможность синтеза на их основе термореактивных олигомеров, способных при термическом или термокаталитическом воздействии образовывать неплавкие и нерастворимые густосетчатые полимеры.

Отличительными свойствами сетчатых фурановых полимеров являются высокая теплостойкость (300—500 °С), универсальная химическая стойкость при воздействии агрессивных сред (за исключением сильных окислителей) и большой пиролитический остаток (коксовое число). Они обладают хорошей радиационной стойкостью, а также удовлетворительными диэлектрическими свойствами. Однако отверждение фурановых олигомеров сопровождается значительным увеличением их плотности (от 1100—1200 до 1400—1500 кг/м³) и, следовательно, большой усадкой, что вызывает растрескивание материала и ухудшение его адгезии. Поэтому для улучшения свойств фурановые полимеры, как правило, наполняют минеральными порошкообразными или волокнистыми наполнителями.

Фурановые мономеры и олигомеры применяют для модификации фенолоформальдегидных, эпоксидных олигомеров, ненасыщенных полиэфиров и других полимеров с целью повышения их тепло- и химической стойкости.

Краткий исторический очерк

Фурановые полимеры известны с момента открытия фурфурола Доберейнером (1932 г.), который впервые показал способность его к образованию полимеров.

Стенхауз (1840 г.) и Фаунс (1845 г.) отметили значительное ускорение процесса образования полимеров фурфурола в присутствии минеральных кислот. Позднее (1919 г.) было установлено аналогичное действие кислот солей и галогенов некоторых металлов. Однако поликонденсацию фурфурола в присутствии ионных катализаторов оказалось невозможным прекратить на стадии образования плавких, растворимых олигомеров. Такие олигомеры были получены в 1928 г. Менье путем нагревания фурфурола с 17%-ным водным раствором едкого натра, а в 1933 г. Новотным путем нагревания фурфурола с гексаметилентетрамином.

Менье (1916 г.) показал также возможность получения растворимых полимерных продуктов конденсации фурфурола с кетонами (в частности, с ацетоном).

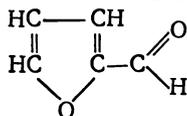
В 1922 г. началось промышленное производство фурфурола из сельскохозяйственного сырья.

В 1928 г. Майнер и Трикей установили, что при нагревании фурфурилового спирта до 170°C или в присутствии 0,1% минеральных кислот — до 80°C образуются жидкие олигомерные продукты. Однако из многочисленных фурановых полимеров практическое применение нашли только полимеры на основе продуктов конденсации фурфурола с ацетоном и полимеры фурфурилового спирта.

ФУРФУРОЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Сырье для получения фурфурольных полимеров

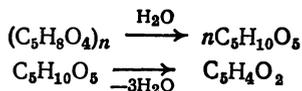
Исходным сырьем для производства фурфурольных полимеров служит ненасыщенный гетероциклический альдегид фурфурол



Свежеперегнанный фурфурол представляет собой бесцветную прозрачную маслянистую жидкость с запахом свеженпеченного ржаного хлеба. Плотность фурфурола 1159 кг/м³ (при 20°C), т. кип. 161,7°C, т. пл. —36,5°C. Он обладает высокой растворяющей способностью по отношению к органическим соединениям, хорошо растворяется в спирте, эфире, ацетоне, а в воде — до 7,9%. При хранении фурфурол быстро темнеет в результате окисления кислородом воздуха. Для стабилизации его необходимо хранить под инертным газом или вводить стабилизаторы (триэтанолламин).

Фурфурол — единственный представитель ряда фурана, получаемый в промышленном масштабе из природных продуктов. Основным сырьем для его производства являются растительные материалы, содержащие в значительных количествах пентозаны — полисахариды состава (C₅H₈O₄)_n. В качестве сырья используют обычно отходы сельскохозяйственного производства — стержни кукурузных початков, хлопковую шелуху, подсолнечную лузгу, а также камыш, древесину и др.

Процесс получения фурфурола основан на гидролитическом расщеплении пентозанов до пентоз с их последующей дегидратацией:

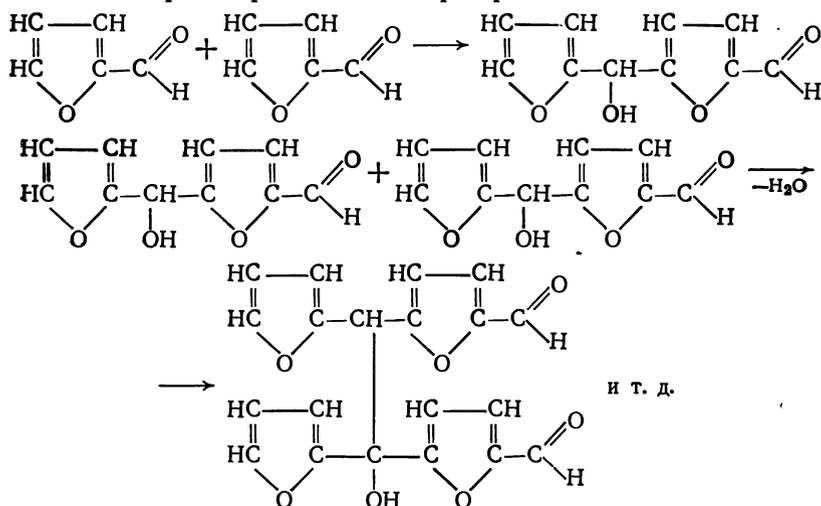


В настоящее время разработан непрерывный способ производства фурфурола из лиственных пород древесины, а также получение фурановых соединений из нефтехимического сырья.

Производство фурфурольных полимеров

Фурфурол обладает высокой реакционной способностью. Он может полимеризоваться даже при хранении в результате реакций окисления и последующих превращений, связанных с разрывом гетероцикла и появлением кислых мономеров и полимеров.

В присутствии минеральных кислот (серная, соляная), органических сульфокислот (бензолсульфокислота, *n*-толуолсульфокислота), галогенидов металлов (хлорида цинка), хлористоводородной соли анилина и других катализаторов ионного типа процесс образования полимеров протекает с большой скоростью. В результате реакции фурфурол превращается в неплавкий и нерастворимый полимер черного цвета:



При высоких температурах возможно протекание полимеризации по двойным связям.

Плавкие и растворимые олигомеры фурфурола получают при нагревании его до 120—140°C в присутствии аминов, например гексаметилентетрамина (олигомер ФГ-1), фурфурамида (олигомер ФФ-1) и других азотсодержащих соединений. Технологический процесс проводят следующим образом.

В реактор с мешалкой, аналогичный применяемому при синтезе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров, загружают свежеперегнанный фурфурол и амин (7—30% от массы фурфурола). Смесь нагревают до кипения при включенном обратном холодильнике и при этой температуре процесс ведут 8—12 ч (до тех пор пока не перестанет снижаться содержание свободного фурфурола в реакционной смеси). Затем отгоняют летучие продукты (при температуре паров 110—115°C и реакционной массы 160—180°C).

В результате реакции получают олигомеры темно-коричневого цвета с температурой каплепадения по Уббелюде 70—115°C и молекулярной массой 500—1200. Олигомеры отверждаются при 190—250°C как без катализатора, так и в присутствии сульфокислот.

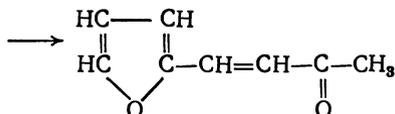
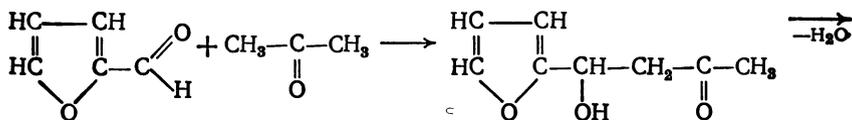
Для получения пресс-материалов олигомеры смешивают с наполнителем (каолином, белой сажой и др.), смазкой и катализатором, вальцуют при 80—120°C и измельчают. Для снижения хрупкости их модифицируют каучуком (20% от массы олигомера). Такие пресс-материалы сохраняют удовлетворительные физико-механические и диэлектрические свойства до 250°C. Полимеры фурфурола применяют для гидростабилизации грунтов, а также при приготовлении пропитывающих и заливочных составов.

ФУРФУРОЛАЦЕТОНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

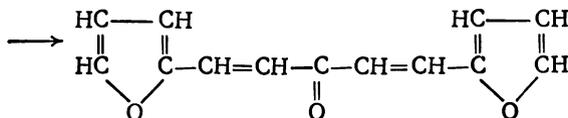
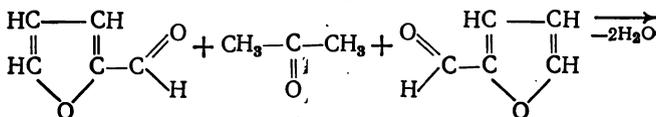
Сырье для получения фурфуролацетонových полимеров

Фурфурол способен вступать в реакцию с кетонами с образованием полифункциональных соединений — моно- и дифурфурилиденкетонov. Широкое техническое применение нашли полимеры на основе фурфурилиденацетонov.

Моно- и дифурфурилиденацетонov образуются при взаимодействии фурфурола с ацетоном в слабощелочной спиртовой или водной среде:



монофурфурилиденацетон



дифурфурилиденацетон

В промышленности в качестве сырья для получения фурфуролацетоновых полимеров используют так называемый мономер ФА и мономер ФАМ.

Мономер ФА — продукт конденсации эквимолярных количеств фурфуrolа и ацетона в щелочной среде; он имеет следующий состав (в %):

Монофурфурилиденацетон	65—70	Вода	0,5—1,5
Дифурфурилиденацетон	20—25	Фурфурол	До 1,3
Олигомеры	2—5	Ацетон	До 1

Синтез мономера ФА проводят в реакторе, аналогичном применяемому при получении резольных фенолформальдегидных олигомеров. В реактор загружают свежеперегранный фурфурол и ацетон и после перемешивания при включенном обратном холодильнике вводят катализатор — 20%-ный водный раствор едкого натра. Реакция протекает с выделением теплоты, поэтому для поддержания температуры в реакторе в пределах 47—52°C в рубашку подают холодную воду. По окончании экзотермической стадии реакцию массу нагревают до 86—96°C путем подачи пара в рубашку, и при этой температуре продолжают реакцию 6 ч. Затем полученный продукт охлаждают до 25—30°C и нейтрализуют при перемешивании 30%-ной серной кислотой или другими минеральными или органическими кислотами. После отстаивания реакционная масса расслаивается на мономер ФА и водную фазу, которую удаляют декантацией. Мономер высушивают в течение 1,5—2 ч путем нагревания при перемешивании. Готовый мономер ФА охлаждают и сливают в тару.

Мономер ФА — жидкость темно-кериичевого цвета, не растворимая в воде, но полностью растворима в ацетоне. Т. кип. 160—240°C, плотность при 20°C не менее 1090 кг/м³, скорость полимеризации в присутствии катализатора (бензолсульфокислоты) при 170—180°C не менее 40 с.

Мономер ФАМ — продукт конденсации 1,5 моль фурфуrolа и 1 моль ацетона — получается так же, как и мономер ФА, но в отличие от него содержит большее количество дифурфурилиденацетона (до 65%). Продукты отверждения мономера ФАМ имеют более высокую деформационную теплостойкость и химическую стойкость, чем сетчатые полимеры на основе мономера ФА.

В промышленности фурфуролацетоновые олигомеры получают следующим образом.

Мономер ФА нагревают до кипения в реакторе с включенным обратным холодильником и поддерживают кипение массы в течение 6—8 ч. Затем при температуре массы 180—190°C и паров не выше 110°C отгоняют летучие до получения продукта с температурой каплепадения по Уббелоду 70—110°C. Полимер хорошо растворяется в ацетоне, отверждается при повышенных температурах без катализаторов (при 280—300°C в течение 2—4 мин) и в присутствии ионных катализаторов (при 250°C с 1% бензолсульфокислоты в течение 5—7 мин, а с 5% — 1—2 мин).

Олигомер дифурфурилиденацетона (олигомер ДФА) образуется в результате нагревания мономерного дифурфурилиденацетона в реакторе с включенным прямым холодильником при температуре массы 190—200°C до получения продукта с температурой каплепадения по Уббелоду 95—110—115°C.

Реакции образования фурфуролацетоновых полимеров

При нагревании или в присутствии катализаторов из фурфурилиденацетонов за счет их высокой реакционной способности могут образовываться полимеры сетчатого строения. Условия олиго-

меризации (температура, катализатор и др.) значительно влияют на строение и свойства образующихся полимеров. Процесс олигомеризации протекает по схеме, приведенной на с. 427.

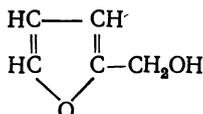
Олигомеризация ДФА при 180°C происходит преимущественно по двойным связям винильной группы по механизму полимеризации «голова к голове» (I) или «голова к хвосту» (II), поскольку в этом случае образование гидроксильной группы возможно на стадии енолизации (Ia и IIa). По ходу процесса в результате выделения воды могут образовываться как хромановые (IIб), так и фурановые циклы (Iб).

Понижение температуры олигомеризации до 120°C приводит к значительному увеличению продолжительности процесса (время олигомеризации возрастает с 5 до 22 ч). Данные ИК-спектроскопии показали симбатное исчезновение фурановых колец и двойных связей, что позволяет предположить, что олигомеризация ДФА при 120°C может происходить преимущественно по механизму Дильса — Альдера, как межмолекулярно (III), так и внутримолекулярно (IV, IVa) с дальнейшей перегруппировкой, выделением воды и образованием шестизвенного цикла (IIIa).

ФУРИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

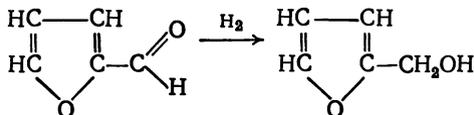
Сырье для получения фуриловых полимеров

Исходным сырьем для производства фуриловых полимеров является фуриловый спирт



Фуриловый спирт представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 171—172°C и плотностью 1282 кг/м³. Он хорошо растворяется в воде, спиртах и других органических растворителях, за исключением парафиновых углеводородов. При хранении на воздухе и при перегонке частично осмоляется.

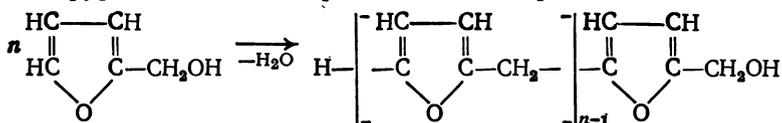
В промышленности фуриловый спирт получают гидрированием фурфурола:



Процесс проводят при 95—100°C и давлении водорода 10 МПа в присутствии оксидного медно-хромового катализатора (смесь СаО и CuCr₂O₄ в массовом отношении 1 : 0,7).

Реакция образования фуриловых полимеров

При гомополиконденсации фурилового спирта, протекающей с выделением воды (до 18% от массы фурилового спирта), образуются фуриловые олигомеры линейного строения:



Реакция протекает в присутствии минеральных и сильных органических кислот, кислых солей и галогенидов металлов. Олигомеры представляют собой вязкие жидкости от янтарного до темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, спирте, бензоле. Вязкость их возрастает по мере протекания реакции, но она не изменяется при pH=5—8. Отверждение олигомеров происходит за счет частичного раскрытия двойных связей фурановых циклов.

Производство фуриловых полимеров

Производство термореактивного олигомера (например, ФЛ-2) из фурилового спирта в присутствии воды и малеинового ангидрида состоит из стадий поликонденсации, нейтрализации и сушки. В реактор загружают 91 масс. ч. фурилового спирта, 9 масс. ч. воды и 0,30—0,36 масс. ч. малеинового ангидрида, растворенного в 1,5 л горячей воды). При pH реакционной смеси 1,5—3,5 реактор нагревают до 70—72°C. Температура смеси повышается до 100°C за счет теплоты реакции. При включенном обратном холодильнике процесс ведут до получения олигомеров заданной вязкости. Смесь нейтрализуют при 50—60°C 50%-ным раствором едкого натра и сушат в вакууме при 80—87 кПа и температуре 95—100°C. Выход олигомера ФЛ-2 составляет 80—85% от массы фурилового спирта.

Охлажденный олигомер непрозрачен и окрашен в темно-коричневый цвет. Он отверждается при 120—140°C в присутствии сильных органических кислот (малеиновой, щавелевой и др.) и при 20—25°C в присутствии сульфокислот, хлористоводородной соли анилина и других катализаторов.

Олигомер ФЛ-2 применяется в качестве связующего при изготовлении слоистых пластиков, клеев, замазок и угленасыщенных изделий.

Большое практическое значение имеют карбамидо-фурановые олигомеры, которые применяют в качестве связующих в литейном производстве при изготовлении стержней и форм.

Карбамидо-фурановые олигомеры представляют собой смесь водного раствора карбамидного олигомера и фурилового спирта.

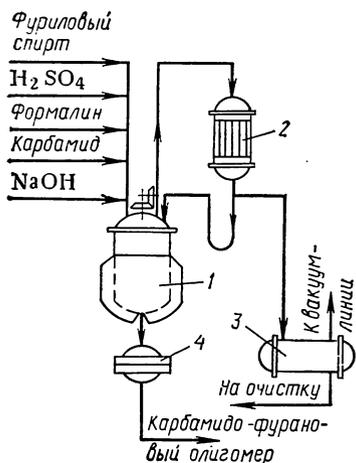


Рис. XVIII.1. Схема производства карбамидо-фуранового олигомера КФ-90 периодическим способом:

1 — реактор; 2 — холодильник; 3 — приемник конденсата; 4 — фильтр.

Технологический процесс получения этих олигомеров (например, КФ-90) периодическим способом (рис. XVIII.1) состоит из стадий приготовления конденсационного раствора, конденсации в щелочной среде, конденсации в кислой среде, нейтрализации и сушки олигомера, охлаждения и совмещения с фуриловым спиртом.

В реактор, снабженный рубашкой, мешалкой и холодильником, подают 37%-ный формалин, который нейтрализуют 2—4%-ным раствором едкого натра, после чего загружают 80%-ный водный раствор карбамида. Температура конденсационного раствора 30—45 °С, показатель рефракции 1,404—1,409, рН не менее 7,0. Затем температуру реакционной массы доводят до 76—77 °С; дальнейшее повышение температуры до 88—91 °С происходит за счет теплоты экзотермической реакции. Реакционную массу выдерживают в течение 1 ч. По окончании щелочной конденсации в реактор подают 1—2%-ный раствор серной кислоты, рН доводят до 5,5—5,8 и массу выдерживают еще 1 ч при 88—91 °С до получения олигомера с вязкостью по ВЗ-4 при 20 °С равной 12—13 с. По достижении необходимой вязкости олигомер нейтрализуют 2—4%-ным раствором едкого натра и сушат в вакууме при 75—80 кПа и температуре 70—98 °С до получения показателя рефракции 1,439—1,441. При сушке отгоняют воду, из которой выделяют остатки формальдегида. Олигомер охлаждают до 50—60 °С и совмещают при перемешивании с фуриловым спиртом в течение 1—1,5 ч. После этого олигомер передают на склад готовой продукции.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ФУРАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пресс-материалы на основе фурфурольных олигомеров

Фурфурольные олигомеры используют в качестве связующих (в сочетании с тонкодисперсными или волокнистыми минеральными наполнителями) в производстве пресс-материалов.

Прессовочные порошки получают следующим образом.

Смесь, состоящую из 45 масс./ч. фурфурольного олигомера, содержащего 5% (масс.) катализатора отверждения (бензол-

сульфоокислота или хлорид цинка), 53 масс. ч. наполнителя (каолин) и 2 масс. ч. смазки (стеарат кальция), гомогенизируют на вальцах при температуре холодного валка 80—90°C и температуре горячего валка 110—120°C. Отвальцованный материал измельчают и подвергают термообработке при 160—200°C в течение 20—60 мин в зависимости от типа фурфурольного олигомера. Ниже приведен режим прессования изделий:

Температура прессования, °C	180—250
Давление, МПа	30—40
Продолжительность выдержки под давлением, мин/мм толщины изделия	1—2

Для улучшения физико-механических и диэлектрических свойств пресс-изделий на основе фурфурольных олигомеров в состав пресс-порошков вводят различные каучуки, например бутадиен-нитрильные (10—20% от массы олигомера). Такие пресс-материалы получают следующим образом. Сначала каучук пластицируют на вальцах при 20—60°C в течение 10—15 мин, после чего вводят фурфурольный олигомер, содержащий 5% (масс.) бензолсульфоокислоты, и вальцуют смесь при 70—90°C в течение 20—30 мин. Затем при тех же условиях вводят наполнитель (каолин, графит, асбест и др.). После добавления последней порции наполнителя массу вальцуют в течение 15—20 мин, вводят вулканизирующий агент (сера, тиурам и др.), смазку (например, стеариновую кислоту) и вальцевание продолжают еще 10—15 мин. Отвальцованную композицию охлаждают, измельчают до необходимой степени дисперсности, выдерживают при 160—200°C в течение 20—60 мин и охлаждают до 20—25°C.

Изделия на основе композиций, содержащих каучук, получают методами компрессионного или литьевого прессования при 190—200°C и давлении 30—65 МПа, продолжительность выдержки составляет 2—5 мин на 1 мм толщины изделия.

Ниже приведены физико-механические показатели изделий из пресс-материала на основе фурфурольного олигомера, модифицированного бутадиен-нитрильным каучуком СНК-26 (наполнитель — белая сажа):

	При 20 °C	при 250 °C
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	34,7	24,4
при сжатии	122,4	74,4
при статическом изгибе	59,1	34,7
Ударная вязкость, кДж/м ²	12	5
Твердость по Бринеллю, МПа	160	100
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	10 ¹²	10 ¹⁰
объемное, Ом·см	10 ¹²	10 ¹⁰
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,06	0,1
Электрическая прочность, кВ/мм	12	8

Пресс-материалы на основе фуфуролацетоновых олигомеров

На основе полимера ФА изготавливают пресс-материалы с различными минеральными наполнителями — стеклянным волокном, асбестом и графитом. Такие пресс-материалы имеют высокую теплостойкость, хорошие прочностные показатели и высокую химическую стойкость.

Показатели физико-механических свойств пресс-материалов на основе полимера ФА с различными наполнителями приведены ниже:

	Стекло- волокну	Асбест	Графит
Плотность, кг/м ³	1600—1700	1600—1650	1550—1580
Разрушающее напряжение, МПа			
при сжатии	134—178	87—119	
при статическом изгибе	153—170	28—40	29—34
Ударная вязкость, кДж/м ²	80—140	9—10,5	1,6—1,65
Твердость по Бринеллю, МПа	362	266—319	120—190
Теплостойкость по Мартенсу, °С	300—320	280—290	280—290
Удельное электрическое сопротивление			
поверхностное, Ом	$9,3 \cdot 10^{11}$	$8,2 \cdot 10^{12}$	—
объемное, Ом·см	$2,1 \cdot 10^{12}$	$9,6 \cdot 10^{12}$	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,01—0,023	0,03—0,06	—
Электрическая прочность, кВ/мм	9,2—17,6	—	—

Пластбетон на основе мономера ФА

Пластбетон является наиболее распространенным полимерным материалом на основе мономера ФА (или мономера ФАМ). Он представляет собой композицию, состоящую из 70—94% минерального наполнителя различной степени дисперсности, 6—30% мономера ФА и катализатора отверждения (10—20% от массы мономера ФА). При отверждении пластбетона образуется твердая монолитная масса черного цвета, отличающаяся почти универсальной химической стойкостью (не выдерживает лишь действия сильных окислителей), повышенной механической прочностью и удовлетворительными диэлектрическими свойствами.

В зависимости от вида наполнителя и состава массы пластбетон используется как водо- и химически стойкий материал в гидротехнических сооружениях (защита водосбросов плотин от истирания донными наносами и др.), в подземных сооружениях (например, шахтные крепи), для изготовления электролитных ванн и т. п.

Пластбетон готовится, подобно цементному бетону, следующим образом. В бетоно- или растворомешалку загружают ми-

неральные наполнители (например, песок с гравием) и после перемешивания вводят фурфурол (1—2% от массы наполнителя). После распределения фурфуrolа в массе добавляют мономер ФА и продолжают перемешивание до образования однородной смеси. Затем добавляют 20—50%-ный раствор катализатора отверждения (раствор бензолсульфокислоты в ацетоне). Полученную бетонную массу укладывают на поверхность объекта, где она быстро затвердевает, или загружают в формы и после отверждения извлекают в виде готовых изделий.

Продолжительность отверждения пластбетона зависит от количества введенного катализатора, температуры и влажности окружающего воздуха, объема изделия и других факторов. Особенно замедляется процесс отверждения в том случае, если в пластбетоне содержится влага или примеси (например, карбонатные), способные вступать в реакцию с катализатором отверждения.

Основные показатели пластбетона и бетона на основе цемента приведены ниже:

	Пластбетон с речным песком	Пластбетон с андезитовой мукой	Цементный бетон
Плотность, кг/м ³	2100	1900—2000	2200—2400
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	6,4—7,0	9,8—12,2	0,7—1,5
при сжатии	60,0—80,0	98,0—122	21,4—24,4
при изгибе	18—20	30—34	2—3
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,5—2,0	3,0—4,0	1,5—2,0
Водостойкость (коэффициент размягчения)	0,98—1,0	0,98—1,0	0,6—0,7
Удельное электрическое сопротивление			
поверхностное, Ом	3,7·10 ¹⁰	3,6·10 ¹³	—
объемное, Ом·см	5,8·10 ⁸	10·10 ¹²	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при относительной влажности 50—65%	0,08	0,008—0,010	—
Электрическая прочность, кВ/мм	2—10	4—12	—

Полимерные замазки (мастики) на основе мономера ФА

Полимерные замазки (мастики) на основе мономера ФА содержат в отличие от пластбетона тонкодисперсные наполнители, например песок (замазка фанзол) или андезитовую муку с добавкой 3—10% углеродистого порошка (замазка ферганит). Поэтому они обладают большей плотностью, пластичностью, меньшей хрупкостью, большей механической прочностью и коррозионной стойкостью, чем пластбетон. Такие полимерные замазки используют для защиты бетонных строительных конструкций в химических цехах (фундаментов, колонн, полов и др.), футеровки химических аппаратов (например, гидролизе-

ров), а также в виде кладочных растворов при облицовке и футеровке кислотостойкими плитками.

Рецептура замазки ферганит-1 (в масс. ч) приведена ниже:

Мономер ФА	27—29	Бензолсульфоокислота	7—7,2
Андезитовая мука	100	Ацетон	6—7,5
Углеродистый порошок	3—10		

Замазка ферганит-1 готовится следующим образом. В смеситель загружают наполнители, перемешивают их до получения однородной смеси, а затем вводят мономер ФА (возможен и обратный порядок загрузки). Перемешивание продолжают до полного совмещения мономера с наполнителем. Приготовленная таким образом масса может находиться в пластичном состоянии длительное время. Перед применением в нее вводят при интенсивном перемешивании катализатор отверждения — бензолсульфоокислоту в виде ацетонового раствора, после чего замазку немедленно выгружают из смесителя и используют до начала процесса схватывания.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФУРАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Используемые в производстве фурановых олигомеров фурфурол, фуриловый спирт и ацетон являются токсичными веществами, особенно фурфурол, который раздражает слизистые оболочки, возбуждает нервную систему и при длительном вдыхании вызывает общие нервные расстройства. Наиболее пожароопасным и взрывоопасным среди них является ацетон:

	Фурфурол	Фуриловый спирт	Ацетон
Молекулярная масса	96,09	98,11	58,08
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1159,4	1128,2	790,8
Температура, °С			
плавления (замерзания)	—36,5	—14,6	—95,3
кипения	162,0	171,0	56,2
вспышки	61	74	—18
воспламенения	72	117	6
самовоспламенения	260	400	465
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	1,8—3,4 (75 °С)	0,95—14,2	2,55—12,80
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м ³	10	200	200

Фурановые олигомеры в неотвержденном состоянии — вязкие жидкости или твердые вещества — при попадании на кожу могут вызывать дерматиты. В отвержденном состоянии это инертные вещества, но их не применяют для изготовления изделий, соприкасающихся с кожей человека.

Работа с фурфуролом, фуриловым спиртом и ацетоном производится только в хорошо вентилируемых помещениях при обязательном использовании защитных средств (очки, резиновые перчатки, противогазы). При попадании мономеров на кожу пораженный участок промывают струей воды. Олигомеры снимаются марлевым или ватным тампоном, смоченным спиртом, после чего промывают водой с мылом и смазывают кожу вазелином. Лучше всего перед работой на руки наносить защитные кремы типа «Силиконовый» и др.

Для тушения горящих мономеров и олигомеров следует применять только распыленную воду, воздушно-механическую пену, химическую пену.

ЛИТЕРАТУРА

- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 367 с.
Оробченко Е. В., Прянишникова Н. Ю. Фурановые полимеры. Киев, Государственное изд-во технической литературы, 1963. 168 с.
Пономарев А. А. Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов, Изд-во Саратовского государственного университета, 1960. 242 с.
Тихонов В. Б. Полимерные покрытия в атомной технике. М., Атомиздат, 1965. 210 с.

Глава XIX.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

К элементоорганическим полимерам относятся высокомолекулярные соединения с неорганическими главными цепями молекул, содержащие кремний, алюминий, титан, олово, бор, фосфор и другие элементы. Наибольшее практическое значение имеют кремнийорганические полимеры.

Бурное развитие химии кремнийорганических соединений началось в 30-х годах нашего века. Кремний был первым элементом, использованным К. А. Андриановым (1937 г.) для построения неорганических цепей, состоящих из чередующихся атомов кремния и кислорода и обрамленных органическими радикалами. Так появился новый класс кремнийорганических полимеров — полиорганосилоксаны.

В настоящее время промышленность выпускает огромное число кремний- и элементокремнийорганических высокомолекулярных соединений, которые находят широкое применение в самых различных областях благодаря ряду ценных свойств, прежде всего высокой термо- и терлостойкости, хорошим диэлектрическим свойствам, высокой водо- и атмосферостойкости.

Материалы на основе элементоорганических полимеров, и в первую очередь кремнийорганических, нашли широкое применение

ние в электротехнической, радиотехнической, авиационной, резино-технической, металлургической, текстильной, угольной и других отраслях промышленности, а также в медицине и в быту.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ)

Полиорганосилоксаны представляют собой высокомолекулярные соединения, основная цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода с различными «обрамляющими» группами или органическими радикалами у атома кремния.

Сырье для получения полиорганосилоксанов

Исходными продуктами для синтеза полиорганосилоксанов являются мономерные кремнийорганические соединения, в которых атом кремния соединен с органическими радикалами и с атомами хлора или алкоксигруппами, способными под действием воды замещаться гидроксильной группой. В зависимости от числа атомов хлора, связанных с атомом кремния, они делятся на монофункциональные R_3SiCl и R_3SiOR' , бифункциональные R_2SiCl_2 и $R_2Si(OR')_2$ и трифункциональные $RSiCl_3$ и $RSi(OR')_3$.

Наибольшее значение для синтеза кремнийорганических полимеров имеют алкил(арил)хлорсиланы и замещенные эфиры ортокремневой кислоты — алкил(арил)алкоксисиланы.

Алкил(арил)хлорсиланы — бесцветные жидкости с резким запахом, который обусловлен выделением хлористого водорода в результате их гидролиза при действии влаги воздуха. Алкил(арил)хлорсиланы получают различными методами.

1. Прямым синтезом — взаимодействием при температуре 250—500 °С в газовой фазе алкил- или арихлоридов со свободным кремнием или контактной массой, содержащей кроме кремния катализатор (например, металлическую медь):



В результате реакций образуются сложные смеси органохлорсиланов различной функциональности, из которых ректификацией выделяются индивидуальные продукты.

2. Синтезом в присутствии магнийорганических соединений (синтез Гриньяра):



Этот метод удобен для получения смешанных алкил(арил)хлорсиланов.

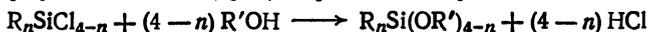
3. Реакцией термической конденсации:



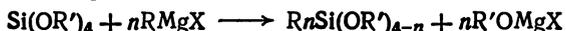
Наиболее широкое применение в промышленности находит метод прямого синтеза алкил(арил)хлорсиланов.

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты (алкил- и арил-алкоксиланы) получают двумя основными методами.

1. Этерификацией алкил(арил)хлорсиланов спиртами



2. Замещением алкоксигрупп в полных эфирах ортокремневой кислоты при действии магнийорганических соединений

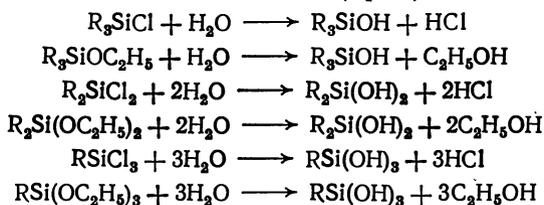


Особенности процессов синтеза полиорганосилоксанов

Полиорганосилоксаны получают гидролизом и согидролизом исходных мономеров с последующей поликонденсацией или полимеризацией образующихся продуктов.

Гидролиз кремнийорганических мономеров

Алкил (арил) хлорсиланы и замещенные эфиры ортокремневой кислоты при взаимодействии с водой энергично гидролизуются с образованием нестабильных алкил (арил)силанолов:



Полученные силанолы весьма реакционноспособны и сразу же вступают в реакцию поликонденсации, в результате которой образуются полисилоксаны. Скорость реакции возрастает в присутствии кислоты и при повышении температуры. Состав и свойства образующихся продуктов зависят от количества добавленной воды.

Монофункциональные соединения в присутствии кислот превращаются в гексаалкил (гексаарил) дисилоксаны:



Сами гексаалкил (гексаарил) дисилоксаны практического интереса не представляют, но добавление небольших количеств монофункциональных соединений к би- и трифункциональным соединениям дает возможность получать полимеры заданного строения.

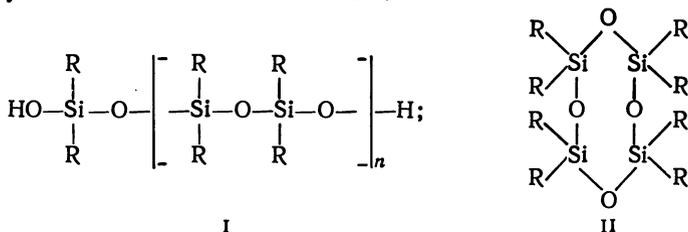
Из бифункциональных соединений помимо полимеров линейного строения образуется до 40—45% циклических олигомеров общей формулы $(R_2\text{Si=O})_n$, где $n=3-9$, способных превращаться в полимеры по реакции полимеризации.

При гидролизе бифункциональных алкил (арил) хлорсиланов дальнейшая поликонденсация образующихся соединений протекает по различному механизму.

При недостатке воды в системе рост цепи происходит по механизму ступенчатой гетерофункциональной поликонденсации. В результате образуется смесь полимергомологов преимущественно линейного строения.

При избытке воды образовавшийся силанол может реагировать далее по механизму ступенчатой поликонденсации или полностью гидролизаться с образованием силандиола. Нестойкий силандиол способен вступать в реакцию ступенчатой межмолекулярной конденсации с образованием линейных поли-

меров с концевыми гидроксильными группами (I) или в реакцию внутримолекулярной конденсации с образованием циклических продуктов (II). При этом преимущественно образуются более устойчивые восьмичленные циклы:



При гидролизе трифункциональных алкил(арил)хлорсиланов образуются продукты значительно более сложного строения. Это преимущественно неплавкие и нерастворимые полимеры, которые соответствуют брутто-формуле $(RSiO_{1,5})_n$.

При гидролизе смеси би- и трифункциональных соединений и дальнейшей поликонденсации образуются разветвленные циклолинейные (лестничные) и циклические продукты.

Гидролиз кремнийорганических мономеров зависит от pH среды, природы растворителя и его полярности, а также размера и строения обрамляющих органических радикалов.

При гидролизе бифункциональных мономеров в кислой среде происходит преимущественное образование циклических низкомолекулярных соединений (олигомеров). В нейтральной и щелочной средах образуются в основном линейные полимеры.

Большое влияние на процесс гидролиза оказывает растворитель. Полный гидролиз бифункциональных мономеров в инертных растворителях, особенно в разбавленных растворах, способствует получению главным образом циклических соединений.

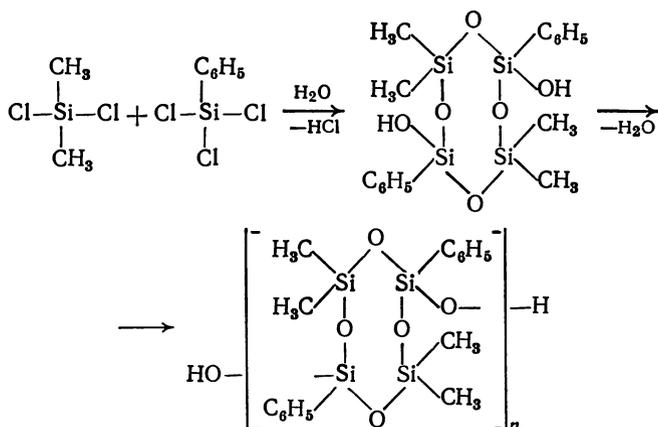
В присутствии активных растворителей (спиртов), способных блокировать часть гидроксильных групп, равновесие сдвигается в сторону образования линейных соединений.

Значительное влияние на протекание гидролиза оказывает размер и строение органических радикалов, связанных с атомом кремния. С увеличением размеров радикалов и их разветвленности скорости гидролиза и последующего образования полимерных продуктов уменьшаются. Склонность к циклизации также зависит от размера и строения органических радикалов, и в наибольшей степени она проявляется в мономерах с объемистыми радикалами (например, фенильными).

Совместный гидролиз кремнийорганических мономеров

Для синтеза полиорганосилоксанов широко используется метод совместного гидролиза (согидролиза) мономеров с различными органическими радикалами у атома кремния или с различной функциональностью.

Согидролиз широко применяется для синтеза термореактивных полиорганосилоксанов, содержащих в макромолекулах циклические звенья, например



При нагревании в присутствии катализаторов такие полимеры переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Поэтому их применяют в основном для получения лаков различного назначения и связующих в производстве пластмасс.

Полимеризация циклических продуктов гидролиза

Полимеризацию органосилоксанов можно проводить в присутствии катализаторов — сильных кислот или оснований. Процесс протекает по ионному механизму.

Полимеризация продуктов гидролиза кремнийорганических мономеров является универсальным методом синтеза полиорганосилоксанов. Каталитической полимеризацией циклических органосилоксанов получают полимеры со средней молекулярной массой от 500 000 до 1 000 000; в отдельных случаях молекулярная масса может достигать 3 000 000.

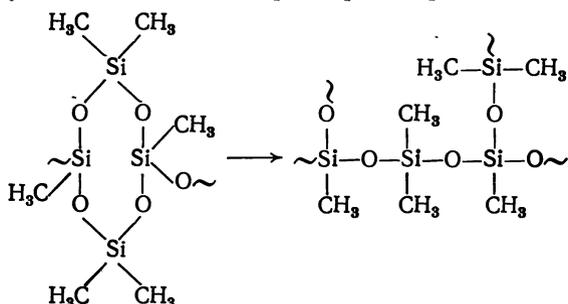
Поликонденсация кремнийорганических олигомеров

Этим методом получают термореактивные полиорганосилоксаны.

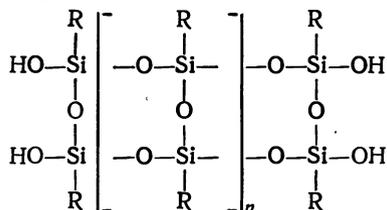
При введении в основную цепь полимера бифункциональных звеньев диметилсилокси-, диэтилсилокси- или метилфенилсилоксизвеньев происходит образование эластичных полимеров циклолинейной структуры.

Большинство полимеров циклолинейного и разветвленного строения получается при соотношении числа органических групп или радикалов в них к атому кремния (R:Si), равному 1,0—1,6.

В процессе поликонденсации кремнийорганических олигомеров протекает и реакция полимеризации циклов. Раскрытие циклов может происходить как под действием катализаторов, так и в отсутствие катализаторов при нагревании:



Полиорганосилоксаны разветвленного и лестничного (циклолинейного) строения образуются при гидролитической поликонденсации смеси би- и трифункциональных кремнийорганических соединений (разветвленные полимеры). На основе трифункциональных кремнийорганических мономеров путем специальных приемов могут быть получены



В промышленности такие полиорганосилоксаны получают гидролизом или согидролизом органохлорсиланов с последующей поликонденсацией полученных продуктов.

Свойства полиорганосилоксанов

Особенностью полиорганосилоксанов является малая зависимость физико-механических свойств от температуры. Полиорганосилоксаны обладают высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции, морозостойкостью и высокими диэлектрическими показателями, которые сохраняются при повышенных температурах и во влажной атмосфере. Они довольно стойки к действию слабых кислот и щелочей, многих растворителей, топлив и минеральных масел.

Свойства полиорганосилоксанов зависят от характера силоксановой связи и наличия органических радикалов у атомов кремния.

Связь кремний — кислород термически более устойчива, чем углерод-углеродная связь: энергия связи Si—O составляет

374,1 кДж/моль, а энергия связи С—С равна 263 кДж/моль. Поэтому кремнийорганические полимеры обладают более высокой термостойкостью, чем органические полимеры, главные цепи которых построены из атомов углерода.

Деструкция кремнийорганических полимеров при термическом окислении связана с отщеплением органических радикалов; при чисто термическом воздействии — с распадом силоксановых цепей. Конечным продуктом деструкции полиорганосилоксанов является полимер (SiO₂) не проводящий электрический ток, в отличие от кокса, представляющего собой конечный продукт разложения органических полимеров.

Органические радикалы у атомов кремния снижают термическую стойкость полиорганосилоксанов, но в то же время придают им водостойкость и эластичность, характерные для органических полимеров.

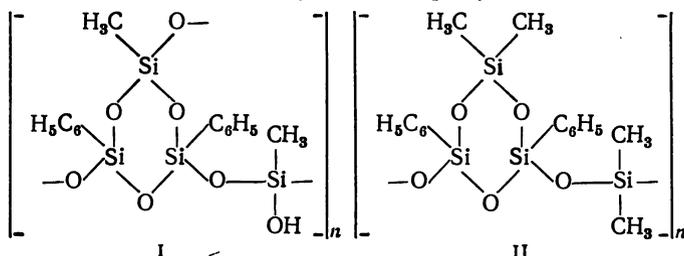
Увеличение алкильных радикалов повышает растворимость полимеров в органических растворителях и их гидрофобизирующую способность, но уменьшает стойкость к термоокислительной деструкции и нагреванию, снижает их твердость. Присутствие фенильных радикалов заметно повышает стойкость полимеров к окислению.

Производство полиорганосилоксанов

В промышленности полиорганосилоксаны разветвленного и лестничного (циклолинейного) строения выпускаются в виде смол и лаков, которые широко применяются в качестве связующих в производстве пластических масс и других полимерных материалов.

Получение полиметил- и полидиметилфенилсилоксанов

Полиметилфенилсилоксаны (I) и полидиметилфенилсилоксаны (II) получают согидролизом органохлорсиланов с последующей поликонденсацией полученных продуктов:



В промышленности применяют как бифункциональные мономеры — диметилдихлорсилан или метилфенилдихлорсилан, так и трифункциональные мономеры — метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан и др.

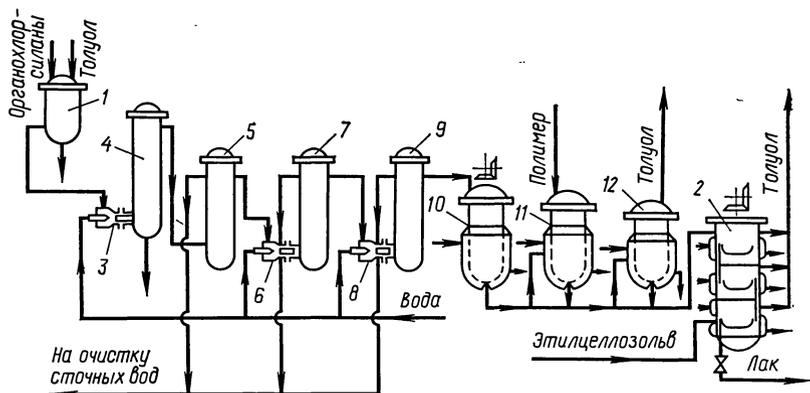


Рис. XIX.1. Схема процесса производства полиметилфенилсилоксановых и полидиметилфенилсилоксановых лаков непрерывным способом:

1 — мерник; 2 — аппарат для поликонденсации; 3 — струйный смеситель; 4 — колонна; 5, 7, 9 — флорентийские сосуды; 6, 8 — промыватели; 10 — емкость; 11 — смеситель; 12 — отгонный куб.

Полиметилфенил- и полидиметилфенилсилоксановые лаки получают периодическим и непрерывным способами. Технологическая непрерывная схема получения этих полимеров состоит из стадий согидролиза и поликонденсации образующихся продуктов (рис. XIX.1).

Раствор смеси органихлорсиланов в толуоле из мерника-дозатора 1 поступает в струйный смеситель 3, в который подается определенное количество воды. Расход компонентов контролируется ротаметрами. Сogидролиз осуществляется в камере смешения. Для завершения согидролиза реакционную смесь направляют в колонну 4. Из колонны массу сливают во флорентийский сосуд 5, в котором продукты согидролиза и соляная кислота расслаиваются. Кислоту после нейтрализации сливают в систему сточных вод, а гидролизат подвергают двухступенчатой промывке водой до pH=5—6 в промывателях 6 и 8, по конструкции аналогичных струйному смесителю. Затем гидролизат отделяется от промывных вод во флорентийских сосудах 7 и 9 и поступает в емкость 10.

Из емкости 10 промытый гидролизат поступает в куб 12 для частичной отгонки растворителя. При получении модифицированных полиорганосилоксановых лаков гидролизат сначала смешивают с полиэфиром или эпоксидным олигомером в аппарате 11, а затем направляют в куб 12. Из куба гидролизат поступает на поликонденсацию в трехсекционный аппарат 2. В первой секции осуществляется дополнительная отгонка растворителя и частичная поликонденсация продукта согидролиза, во второй — дальнейшая поликонденсация при 125—180 °С (в зависимости от марки лака), в третьей — растворение полимера для приготовления лака заданной концентрации (растворитель — этилцеллозольв).

Аппарат 2 колонного типа разделен на три секции внутренними поперечными перегородками. Каждая секция имеет якорную мешалку, закрепленную на общем валу, и паровую рубашку. Жидкость переливается из одной секции в другую по внутренним трубкам. Такая конструкция позволяет проводить непрерывный процесс поликонденсации, исключая гелеобразование. Все основные аппараты в схеме расположены каскадно, что обеспечивает самотек основного продукта по всей технологической линии.

Свойства и применение полиметил- и полидиметилфенилсилоксанов

Полидиметилфенилсилоксановые и полиметилфенилсилоксановые лаки представляют собой прозрачные жидкости от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Они растворяются в толуоле, бензоле, ксилоле и других неполярных органических растворителях; не растворяются в воде и спиртах.

Свойства лаков зависят от природы исходных мономеров. С увеличением содержания бифункционального мономера в смеси органохлорсиланов возрастает продолжительность перехода лака в неплавкое и нерастворимое состояние. При увеличении количества трифункциональных мономеров в смеси продолжительность перехода лака в неплавкое и нерастворимое состояние значительно уменьшается и повышается термостойкость.

Полиметилфенил- и полидиметилфенилсилоксановые лаки широко применяются в электротехнической промышленности. Кроме того, их успешно используют в качестве связующих в производстве пресс-материалов и лакокрасочных покрытий. При использовании в качестве связующих при получении пластических масс полидиметил- и полиметилфенилсилоксаны часто модифицируют различными полимерами (полиэфирами, эпоксидными и др.); при этом улучшаются многие свойства кремнийорганических полимеров, в частности значительно повышается адгезия, механическая прочность.

Производство пластических масс на основе полиорганосилоксанов

Наибольшее распространение в качестве связующих для кремнийорганических пластмасс получили олигомеры на основе метил- и фенилхлорсиланов.

В качестве связующих иногда применяют модифицированные кремнийорганические олигомеры, которые превосходят кремнийорганические смолы по механическим и адгезионным свойствам, имеют более низкую стоимость, но уступают им по термостойкости. Модифицированные олигомеры получают совместной поликонденсацией кремнийорганических олигомеров, содержащих большое количество гидроксильных и эфирных групп, с органическими олигомерами, содержащими спиртовые и фенольные гидроксильные группы.

Для получения пластмасс применяют минеральные дисперсные и волокнистые и тканевые наполнители, не уступающие по термостойкости кремнийорганическим связующим. Такие пластмассы обладают высокой термостойкостью, механической прочностью и износостойкостью. Они отличаются хорошими электроизоляционными свойствами, мало изменяющимися после дли-

тельного термостарения, достаточно гидрофобны, стойки к агрессивным средам, атмосферостойки и имеют исключительно высокую дугостойкость.

Для получения цветных пластмасс в состав композиций вводят минеральные пигменты, а для обеспечения внутренней смазки — небольшие количества стеаратов кальция или цинка.

Наибольшее техническое значение имеют наполненные кремнийорганические пластмассы и пресс-порошки, волокниты и стеклотекстолиты.

Пресс-порошки. В состав кремнийорганических пресс-порошков входят кремнийорганические связующие и дисперсные минеральные и органические наполнители (слядяная или кварцевая мука, фторопласт). Производство пресс-порошков осуществляют вальцовым способом (см. с. 267). Этот способ экономичен, прост по аппаратурному оформлению и позволяет получать однородный по составу материал с хорошо воспроизводимыми характеристиками. При вальцевании температуру валков выбирают с таким расчетом, чтобы процесс заканчивался за 10—15 мин, а разность температур холодного и горячего валков составляла 10—15°C.

Кремнийорганические пресс-порошки легко поддаются обработке, так как обладают хорошей текучестью и пластичностью. Их применяют для изготовления небольших деталей электро- и радиотехнического назначения — корпусов микровыключателей, конденсаторов, оболочек сопротивлений. Пресс-порошки, наполненные кварцевой мукой, используют, например, для опрессовки диодов, транзисторов интегральных схем и других полупроводниковых устройств. Детали из таких пресс-порошков выдерживают длительное (более 1000 ч) действие температур 250—300°C, кратковременное — до 400°C, отличаются высокими диэлектрическими показателями, сохраняющимися в условиях большой влажности, и хорошими физико-механическими характеристиками. Так, разрушающее напряжение при растяжении, сжатии и изгибе изделия из пресс-порошка на основе полиорганосилоксановой смолы и плавленного кварца составляет соответственно 24,5; 117,7 и 58,9 МПа.

Изделия из кремнийорганических пресс-порошков получают методом прямого и литьевого прессования.

Волокниты. В качестве волокнистых наполнителей в кремнийорганических пресс-материалах используют асбест, стеклянное, кремнеземное и кварцевое волокна. Асбонаполненные пресс-материалы имеют высокую термостойкость, но сравнительно низкую водостойкость и не вполне удовлетворительные диэлектрические свойства. Применение стеклянного, кремнеземного и кварцевого волокон позволяет значительно улучшить механические и диэлектрические свойства пресс-материалов на основе полиорганосилоксанов. Кроме того, благодаря высокой температуре плавления и большой вязкости расплава кремнеземное и кварцевое волокна повышают стойкость пресс-мате-

риалов к эрозии при высоких температурах и больших скоростях обдува.

Типичная рецептура волокнита приведена ниже (в масс. ч.):

Кремнийорганический полимер (в пересчете на 100%-ный)	35—40
Стеклоплетенное волокно	51—59
Дисперсный наполнитель	5—8
Смазка (стеарат кальция или цинка)	1

В рецептуру волокнитов входит также катализатор отверждения (2—5% от массы кремнийорганического полимера).

Пресс-материалы с волокнистыми наполнителями, особенно с такими хрупкими, как кремнеземное или стеклянное волокно, получают по лаковому способу.

Лак, представляющий собой 40—50%-ный раствор кремнийорганического полимера в органическом растворителе, загружают в смеситель с Z-образными лопастями и при перемешивании подают волокнистый наполнитель. После загрузки перемешивание продолжают в течение 10—15 мин, при этом вводят порошкообразные компоненты, нерастворимые в растворителе. Затем пропитанный материал выгружают, при необходимости раздирают и сушат на конвейерной или какой-либо другой сушилке до достижения заданного содержания летучих при сохранении необходимой текучести.

Кремнийорганические пресс-материалы перерабатываются в изделия прямым и литьевым прессованием.

Для получения малогабаритных деталей литьевым прессованием пропитанное волокно нарезают на отрезки длиной 5—10 мм, а для изделий, получаемых прямым прессованием, — на отрезки длиной 20 мм и более. Жгут или ленту после сушки можно наматывать на бобины и без нарезки, например для переработки в трубы методом намотки.

Пресс-материалы, получаемые по непрерывному методу, имеют ряд преимуществ по сравнению с материалами, получаемыми периодическим методом. Они имеют более высокую механическую прочность, так как в процессе пропитки волокно не перетирается; не слипаются в процессе сушки и, следовательно, легче дозируются при переработке, могут перерабатываться литьевым прессованием; изделия из них более однородны по составу.

Физико-механические показатели изделий из волокнитов на основе кремнийорганических полимеров приведены ниже:

Плотность, кг/м ³	1180—2000
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	39,2—58,9
Ударная вязкость, кДж/м ²	14,7—16,7
Теплостойкость по Мартенсу, °С	250—300

Кремнийорганические полимеры применяются для изготовления деталей электро- и радиотехнического назначения, рабо-

тающих в широком интервале температур (длительно от -60 до $300-400^{\circ}\text{C}$ и кратковременно до $2000-3000^{\circ}\text{C}$ и более). Некоторые пресс-материалы на основе кремнийорганических полимеров имеют исключительно высокую дугостойкость, поэтому из них изготавливаются изделия, работающие в условиях мощных дуговых и искровых электрических разрядов.

Стеклотекстолиты. Кремнийорганические стеклотекстолиты представляют собой слоистые пластики, связующим в которых служат термореактивные полиорганосилоксаны, а наполнителем — стеклянная ткань.

Технологический процесс получения стеклотекстолитов состоит из подготовки стеклянной ткани (удаления замасливателя), пропитки ее раствором кремнийорганического полимера, сушки, набора пакетов, прессования и термообработки изделий после распрессовки.

Пропитку стеклянной ткани $50-60\%$ -ным кремнийорганическим лаком осуществляют на горизонтальных или вертикальных пропиточно-сушильных машинах. Высушенную ткань, содержащую до 40% полимера, разрезают на куски заданных размеров, укладывают в пакеты и прессуют на этажных прессах при давлении до $6,9$ МПа и температуре $160-200^{\circ}\text{C}$. Иногда стеклянную ткань предварительно нагревают в течение $5-10$ мин при 110°C . Продолжительность прессования — от нескольких десятков минут до нескольких часов — зависит от свойств смолы и толщины пакетов. Распрессовку производят, как правило, при температуре прессования.

Для ускорения процесса отверждения в состав пропиточного лака вводят катализаторы (например, триэтаноламин, некоторые металлоорганические соединения). Для получения стеклотекстолитов, перерабатываемых в изделия прессованием при низком давлении, применяют растворы полиметил- и полидиметилфенилсилоксанов, в состав макромолекул которых входят также винильные и SiH-группы. Такие полимеры легко отверждаются за счет раскрытия двойных связей в присутствии, например, пероксидных инициаторов.

Прессование при низком давлении $68-196$ кПа проводят либо под вакуумом в резиновых мешках при $120-175^{\circ}\text{C}$ примерно в течение 30 мин до отверждения, либо в пресс-формах при постепенном нагревании, например от 90 до 215°C , в течение 20 ч.

Для завершения реакции отверждения и получения изделий с более стабильными свойствами после прессования проводят дополнительную термообработку в термостате. При этом вода, остатки растворителя и другие летучие продукты диффундируют из внутренних слоев изделия и удаляются. В зависимости от типа материала и изделия термообработку проводят по разным режимам, например 6 ч при 160°C или при ступенчатом повышении температуры от 80 до 250°C в течение 48 ч с двух — шестичасовой выдержкой.

Ниже приведены физико-механические показатели стеклотекстолита на основе полиметилфенилсилоксана:

Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	314—373
при сжатии	108—186
при статическом изгибе	178—226
Ударная вязкость, кДж/м ²	176—226

Кремнийорганические стеклотекстолиты могут длительно (2000 ч) эксплуатироваться при 300 °С и кратковременно (5—30 мин) — при 600—700 °С без значительного ухудшения диэлектрических свойств. Поэтому их используют в основном для изготовления деталей электротехнического назначения — панельных досок, держателей горячих электродов, выключателей, каркасов катушек и другого электроизоляционного оборудования. Листовой стеклотекстолит, покрытый кремнийорганическим лаком, содержащим алюминиевый пигмент, может служить защитным экраном от источников тепла.

В качестве конструкционного материала применяют стеклотекстолиты на основе кремнийорганических полимеров, модифицированных эпоксидными или фенолоформальдегидными олигомерами. Они обладают значительно более высокой механической прочностью и способны длительно работать при температурах 200—250 °С.

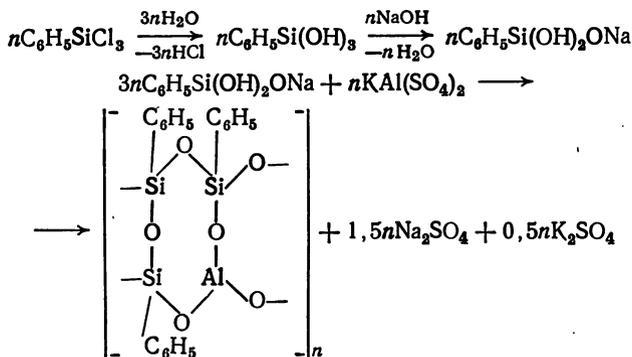
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМИНИЙ, ТИТАН, ФОСФОР

К этому классу высокомолекулярных элементоорганических соединений относятся полиалюмоорганосилоксаны, полититанорганосилоксаны и фосфорорганические полимеры — полифосфазены и др. В настоящее время эти элементоорганические полимеры выпускаются промышленностью. Они нашли применение в качестве связующих для получения теплостойких пластических масс и слоистых пластиков, отвердителей органических и кремнийорганических полимеров, для модификации свойств различных полимеров, а также как формообразователи для точного литья металлов.

Полиалюмофенилсилоксаны

Полиалюмофенилсилоксаны получают путем гидролиза фенилтрихлорсилана, взаимодействия образующегося продукта гидролиза со щелочью с последующего обменного разложения фенилдигидроксисиланолята натрия алюмокалиевыми квасца-

ми (или сульфатом алюминия):



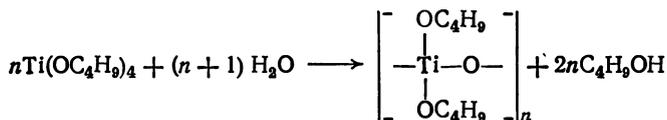
Обычно полиалюмофенилсилоксаны используют в виде лаков — растворов полиалюмофенилсилоксана в смеси толуола с бутанолом. Горючесть лака, температуры кипения, концентрационные пределы воспламенения смеси паров с воздухом, а также его токсичность зависят в основном от свойств применяемых растворителей.

Соотношение атомов Si:Al колеблется от 3:1 до 6:1. Сухой остаток составляет 40—65%, время желатинизации при $200 \pm 5^\circ\text{C}$ не превышает 5 мин.

Полиалюмофенилсилоксановый лак применяется в качестве компонента связующего в производстве теплостойких пластмасс и стеклопластиков, а также как отвердитель органических и кремнийорганических полимеров.

Полибутоксититаноксан

Полибутоксититаноксан получают частичной гидролитической конденсацией тетрабутоксититана:



Гидролиз проводят смесью воды и бутилового спирта при температуре $25\text{—}30^\circ\text{C}$. Реакционную массу перемешивают в течение 1,5—2 ч при непрерывном охлаждении. После фильтрации и промывки бутиловый спирт отгоняют под вакуумом при $90\text{—}100^\circ\text{C}$.

По окончании отгонки спирта вводят расчетное количество толуола или ксилола для приготовления 50—55%-ного раствора полибутоксититаноксана. Затем массу перемешивают 15 мин и фильтруют, готовый продукт подают в емкость.

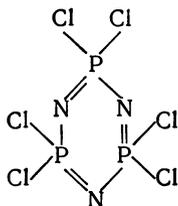
Полибутоксититаноксан представляет собой прозрачную вязкую жидкость от желтого до светло-коричневого цвета. Он

применяется в качестве связующего для покрытий и как специальная добавка к лакокрасочным материалам.

Исходный мономер полибутоксититаноксана — тетрабутоксититан применяется при изготовлении лаков для электротехнической промышленности и как отвердитель полимерных композиций.

Фосфорорганические полимеры

За последние годы значительно возрос интерес к фосфорорганическим полимерам, в особенности к полидихлорфосфазенам и полиорганофосфазенам. Основным исходным продуктом для их получения является тример фосфонитрилхлорида (гексахлорциклотрифосфазотриен)



Его получают аммонолизом пентахлорида фосфора хлоридом аммония в органических растворителях (хлорбензол, дихлорэтан, тетрагидроэтан) в присутствии хинолина:



При этом образуется смесь линейных и циклических фосфазенов, в которой основным соединением является гексахлорциклотрифосфазотриен — кристаллический продукт (т. пл. 108—114°C) с примесью тетрамера. Тример и тетрамер фосфонитрилхлорида разделяют фракционной вакуумной перегонкой, фракционной кристаллизацией или возгонкой в вакууме. В результате разделения получают тример фосфонитрилхлорида с т. пл. 112°C и смесь высших олигомер-гомологов фосфонитрилхлорида — маслообразного продукта, который после очистки используют для получения различных замещенных фосфонитрилхлорида.

Этерификацией тримера и олигомеров фосфонитрилхлорида спиртами, фенолами и нафтолами получают соответственно различные алкокси-, фенокси- и нафтилоксипроизводные фосфонитрилхлорида, а при взаимодействии с аминами — различные фосфонитриламины.

При взаимодействии фосфонитрилхлорида и других хлорфосфазенов с дифенолами, фенолятами дифенолов, а также полиперэтерификацией алкоксифосфазенов многоатомными фенолами образуются полимеры, способные отверждаться при нагревании с параформом или гексаметилентетраминном. Про-

цесс проводится при нагревании (не выше 130°C) смеси кристаллических хлорфосфазенов, преимущественно тримера и тетрамера с резорцином, гидрохиноном, дифенилолпропаном и другими ароматическими полигидроксисоединениями, используемыми в количестве 75—100% от массы хлорфосфазенов. Для улучшения растворимости образующихся полимеров поликонденсацию проводят в среде органических растворителей в присутствии акцепторов хлористого водорода — третичных аминов. Продукты поликонденсации циклохлорфосфазенов с полигидроксиароматическими соединениями по свойствам аналогичны фенолоальдегидным полимерам, но превосходят их по термо- и огнестойкости.

Фосфорсодержащие полимеры применяются в качестве модификаторов и пластификаторов полимеров, пропитывающих составов, эластичных электроизоляционных покрытий антипиренов, а также в качестве добавок к лакам, эластомерам, клеям и другим материалам.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Полиорганосилоксаны и другие элементоорганические полимеры, как правило, нетоксичны.

В производстве элементоорганических полимеров опасность представляют летучие мономеры, растворители и продукты деградации полимеров.

Алкил (арил) хлорсиланы и замещенные эфиры ортокремневой кислоты обладают высокой токсичностью.

При контакте с влагой алкил (арил) хлорсиланы быстро гидролизуются с выделением соляной кислоты. Жидкие алкил (арил) хлорсиланы при попадании на кожу и слизистую оболочку глаз вызывают сильное раздражение. Пары алкил (арил) хлорсиланов также оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты действуют раздражающе. Наибольшую токсичность имеют соединения с большим числом этоксигрупп. Все алкил (арил) этоксисиланы имеют скрытый период действия и способны накапливаться в организме. Кроме резкого раздражающего действия они оказывают общетоксическое действие, преимущественно поражая печень, почки и сердечно-сосудистую систему.

Фосфорорганические соединения относятся к токсичным веществам, обладающим биологической активностью. Некоторые из них подавляют (угнетают) специфический фермент — холинэстеразу, находящийся в организме в очень небольших количествах, и действуют на центральную нервную систему, вызывают потерю чувствительности к свету, нарушение равновесия и потерю сознания.

Производство элементоорганических полимеров является огне- и взрывоопасным; оно связано с применением больших количеств органических растворителей, легко воспламеняющихся и образующих с воздухом взрывоопасные смеси. К ним относятся толуол, бутиловый спирт, хлорбензол и др. Некоторые из них имеют очень низкие концентрационные пределы воспламенения с воздухом, например толуол 1,3—6,7% (об.). Допустимая концентрация этих веществ в воздухе составляет менее 50×10^{-6} кг/м³.

Для защиты окружающей среды все производственные вентиляционные выбросы и сточные воды должны предварительно подвергаться дегазации и нейтрализации с последующей очисткой на специальных установках.

При работе со всеми элементоорганическими соединениями следует строго соблюдать правила техники безопасности.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., Химия, 1983. 416 с.
- Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Л., Химия, 1977. 367 с.
- Олкок Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Праведникова, М., Мир, 1970. 429 с.
- Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелёва Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., Химия, 1975. 296 с.
- Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров./Под ред. В. В. Коршака. М., Наука, 1980. 274 с.

Глава XX.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Важнейшей частью математической модели поликонденсационного процесса является математическое описание кинетики поликонденсации — модель кинетики. С точки зрения технологии поликонденсационных полимеров большой интерес представляют неформальные математические описания кинетики синтеза. Для создания таких математических моделей, называемых также теоретическими или детерминированными, необходимо знание физико-химических основ поликонденсации (термодинамики, кинетики, катализа основных реакций, эффектов среды, представлений о механизме отдельных реакций и процессе поликонденсации в целом, зависимости между условиями синтеза и такими характеристиками полимера, как состав, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, степень разветвленности и т. п.).

С появлением ЭВМ и развитием методов математического моделирования увеличивается и значение физико-химических данных о поликонденсации: такие данные все в большей мере используются не только для исследования механизма реакций, но и для создания математических моделей и решения на их основе практических задач технологии полимеров.

ЭТАПЫ РАЗРАБОТКИ ДЕТЕРМИНИРОВАННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Исследование механизма процесса поликонденсации

Разработка математической модели начинается с рассмотрения механизма процесса поликонденсации, который включает различные реакции образования реакционных центров и роста полимерной цепи, целый ряд последовательных и параллельных реакций. Кроме того, поликонденсация может сопровождаться побочными реакциями — циклообразованием, гидролизом, деструкцией и др.

Поэтому при построении математической модели следует отчетливо представлять химическую картину поликонденсации. И прежде всего необходимо решить вопрос — какие химические реакции следует учесть в математической модели, а какими можно пренебречь?

Исследование термодинамики поликонденсации

Целью изучения термодинамики химических реакций, рассматриваемых в модели, является получение сведений о константах равновесия и тепловых эффектах реакций. Термодинамические характеристики необходимы для суждения о том, каково значение данной реакции в поликонденсации, при каких условиях проведения процесса (температура, концентрация реагентов, скорость удаления низкомолекулярного продукта поликонденсации) нужно будет учесть в модели обратимость этой реакции.

Следует учесть, что в поликонденсационной системе могут протекать реакции с существенно различными константами равновесия. Например, при синтезе карбамидоформальдегидных олигомеров константа равновесия реакции образования моногидроксиметилкарбамида равна 1200—1500, а тетрагидроксиметилкарбамида 4—5.

Исследование кинетики реакции поликонденсации

После решения вопроса о том, какие химические реакции должны быть учтены в модели, можно переходить к записи кинетических уравнений. При этом важно располагать информацией о кинетических закономерностях реакций поликонденсации.

Чем полнее такая информация, тем в более простой и определенной форме можно записать кинетические уравнения, тем легче и надежнее будет решаться в дальнейшем задача нахождения параметров математической модели.

Информация о кинетике отдельных реакций поликонденсации включает в себя данные о порядке реакций по мономерам или функциональным группам, по катализатору, данные о влиянии на скорость реакции температуры и состава среды. Для получения таких данных часто изучают кинетику так называемых модельных реакций, в которых участвуют низкомолекулярные соединения. Возможность моделирования здесь обусловлена тем, что в изучаемых реакциях взаимодействуют те же функциональные группы, что и в реакциях поликонденсации. Это позволяет перенести полученные данные о порядке реакций, влиянии температуры и среды на реакции синтеза полимера.

Далее следует выяснить, существенно ли влияние молекулярной массы полимера на реакционную способность функциональных групп. Для многих поликонденсационных полимеров это влияние незначительно. В таких случаях предположение о независимости реакционной способности функциональных групп от размера макромолекулы будет хорошим приближением при математическом моделировании поликонденсации.

Запись уравнений математической модели

Обычно для периодического процесса записывают систему дифференциальных уравнений, каждое из которых выражает скорость изменения концентрации одного из веществ, участвующих в поликонденсации. Нередко удобнее использовать концентрации не веществ, а функциональных групп.

Для упрощения модели часть дифференциальных уравнений можно заменить алгебраическими, которые представляют собой стехиометрические зависимости между изменениями концентрации веществ или функциональных групп в ходе поликонденсации. Оставшиеся дифференциальные уравнения описывают скорость изменения концентрации веществ, называемых ключевыми. В качестве ключевых веществ или функциональных групп предпочтительно выбирать такие, изменение концентрации которых в процессе синтеза полимера можно измерять экспериментально.

Получение экспериментальных данных

Цель данного этапа — получение экспериментальных данных о кинетике поликонденсации, т. е. об изменении концентрации мономеров или функциональных групп в зависимости от продолжительности процесса. При этом могут оказаться полезными также данные об изменении в ходе поликонденсации молекулярной массы, ММР или других характеристик полимера.

При получении кинетических данных целесообразно использовать методы планирования эксперимента, например план полного факторного эксперимента. Факторами в этом случае будут служить условия поликонденсации — температура, соотношение мономеров, концентрации мономеров, катализатора, регулятора роста цепи и т. п. Более сложные методы планирования кинетического эксперимента могут быть использованы на следующем этапе работы при уточнении констант математической модели.

Определение констант (параметров) математической модели

Задачу нахождения констант модели (идентификации модели) решают, как правило, на ЭВМ. Проводится поиск такого набора констант, который обеспечивает минимальное расхождение между расчетными и экспериментальными данными о процессе поликонденсации.

При этом может оказаться, что несколько наборов констант описывают экспериментальные данные практически с одинаковой точностью. Для того чтобы отдать предпочтение тому или иному набору констант, следует использовать дополнительную информацию. Так, некоторые параметры модели, например константы равновесия, могут быть найдены путем независимых определений. Важную роль при дискриминации наборов констант могут играть теоретические представления о механизме реакций. Здесь можно использовать общие представления органической химии о реакционной способности веществ, корреляционные зависимости типа уравнений Гаммета и Тафта, различные схемы расчета физико-химических величин.

Проверка математической модели

Работоспособность полученной модели можно проверить на экспериментальном материале, который не был использован при ее создании. Если модель позволяет рассчитать изменение в ходе поликонденсации таких показателей полимера как состав, молекулярная масса, степень разветвленности, то для проверки модели может служить сопоставление экспериментальных и расчетных значений. Важно проверить, описывает ли модель результаты опытов, поставленных вне использованного при ее построении интервала переменных, а также в экстремальных условиях. Экспериментально могут также проверяться следствия и предсказания, получаемые в ходе исследования процесса на модели.

Важным этапом является проверка математической модели на опытной установке. В этом случае модель кинетики поликонденсации является частью математической модели реактора, со-

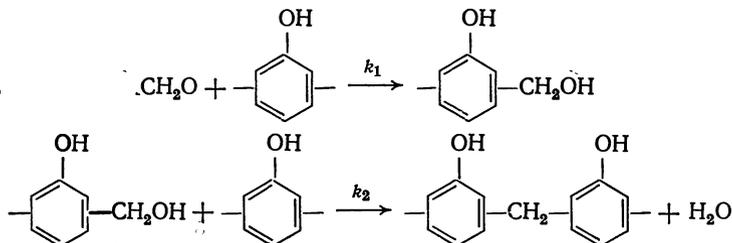
ставленной с учетом гидродинамического режима и процессов теплопередачи.*

В этом случае, когда разработка промышленного процесса проводится с использованием математических моделей, эксперименты на опытной установке служат не столько для накопления данных и установления основных закономерностей процесса, сколько для проверки модели и уточнения ее параметров. Многие важные закономерности процесса могут быть затем выявлены расчетным путем с помощью модели. Вследствие этого объем работ на опытной установке значительно сокращается.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Рассмотрим в качестве примера построение математической модели кинетики поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде согласно приведенной выше методике. Ограничимся первой стадией процесса, на которой поликонденсация протекает в гомогенной системе.

1. Исследование состава продуктов реакции в кислой среде показало, что синтез фенолоформальдегидных новолачных олигомеров происходит в результате присоединения формальдегида к фенолу и олигомеру с образованием моногидроксиметильных производных и последующей их конденсацией с фенолом или олигомером, приводящей к возникновению метиленовой связи между фенольными ядрами. Реакциями образования ди- и тригидроксиметилпроизводных, а также олигомеров с диметиленэфирными связями можно пренебречь. Таким образом, математическая модель должна учесть следующие реакции:



2. Оценка констант равновесия реакций, приводящих к образованию фенолоформальдегидных олигомеров позволит сделать вывод о том, что эти реакции можно считать практически необратимыми.

3. Исследование кинетики модельных реакций — формальдегида с фенолом и *o*-гидроксиметилфенола с фенолом — показа-

* Вопросы математического описания теплового режима реактора рассмотрены в гл. X.

ло, что обе реакции имеют первый порядок по каждому из реагентов. Константы скорости реакций пропорциональны активности протонов и линейно связаны с содержанием воды в реакционной системе:

$$k = H(A + BW) \quad (1)$$

где H — активность ионов водорода; W — содержание воды; A и B — константы.

Определение скорости реакций формальдегида и *o*-гидроксиметилфенола с фракциями новолачного олигомера молекулярной массы от 200 до 1500 показало, что скорость этих реакций, отнесенная к одному незамещенному положению фенольного ядра, существенно не зависит от молекулярной массы фенолоформальдегидного олигомера.

При рассмотрении кинетики реакций поликонденсации фенола с формальдегидом следует принимать во внимание различия в реакционной способности орто- и пара-положений фенола: в кислой среде ($\text{pH} = 0-2$) реакции по пара-положениям протекают заметно быстрее.

4. В качестве ключевых веществ были выбраны фенол, формальдегид и моногидроксиметильные производные фенола и фенолоформальдегидного олигомера. Очевидно, что в ходе поликонденсации фенол расходуется в реакциях с формальдегидом и моногидроксиметильными производными, а формальдегид — в реакциях с фенолом и фенолоформальдегидным олигомером. С учетом этого, уравнения, описывающие изменение концентрации реагентов в процессе, будут иметь вид

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_1 F(\text{Ph} + \alpha_1 R) \quad (2)$$

$$-\frac{d\text{Ph}}{d\tau} = k_1 F\text{Ph} + k_2 \text{PhS} \quad (3)$$

$$\frac{dS}{d\tau} = k_1 F(\text{Ph} + \alpha_1 R) - k_2 S(\text{Ph} + \alpha_2 R) \quad (4)$$

$$R = \text{Ph}_n - \text{Ph} - C_n + C \quad (5)$$

где C — аналитическая концентрация формальдегида; $C_n \text{Ph}_n$ — начальные концентрации реагентов; F — концентрация свободного формальдегида; Ph — концентрация фенола; R — концентрация фенолоформальдегидного олигомера; S — концентрация моногидроксиметилпроизводных фенола и фенолоформальдегидного олигомера; k_1 — константа скорости реакции оксиметилирования; k_2 — константа скорости реакции конденсации; α — коэффициент, учитывающий различия в функциональности и реакционной способности фенола и фенолоформальдегидного олигомера.

Среднее число фенольных ядер в олигомерных молекулах равно:

$$r = \frac{\text{Ph}_n - \text{Ph} - S}{R} \quad (6)$$

В промышленности обычно используют водные растворы формальдегида, содержащие в качестве стабилизатора метанол. Такие растворы имеют сложный состав вследствие протекания обратимых реакций образования метиленгликоля, олигооксиметиленгликолей и полуацеталей. Непосредственно с фенолом реагирует наиболее активный свободный формальдегид. В то же время концентрация формальдегида, определяемая с помощью обычных методов анализа, включает в себя все его формы, находящиеся в растворе. Для перехода от аналитической концентрации формальдегида к концентрации свободного CH_2O можно воспользоваться уравнением

$$F = \frac{C}{K_1 n^2 b W} \quad (7)$$

где K_1 — константа равновесия реакции гидратации формальдегида; n — средняя степень поликонденсации метиленгликоля; b — коэффициент, учитывающий влияние метанола на состав раствора.

По данным о содержании в растворе формальдегида, метанола и воды по соответствующим уравнениям можно рассчитать значения n , b и W . Совокупность этих уравнений и уравнений (1) — (7) представляет собой математическую модель кинетики поликонденсации.

5. С помощью плана факторного эксперимента были получены данные об изменении концентрации фенола и формальдегида в ходе поликонденсации. Факторами служили концентрации фенола, формальдегида, метанола и соляной кислоты в исходной смеси.

6. Поскольку экспериментально определяли два выходных параметра — Ph и C , константы модели находили из условия минимизации следующего функционала:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\text{Ph}_i^p - \text{Ph}_i^э}{\text{Ph}_i^э} \right)^2 + \left(\frac{C_i^p - C_i^э}{C_i^э} \right)^2$$

где i — номер экспериментальной точки, а индексы p и $э$ — соответственно расчетное и экспериментальное значение концентрации мономеров.

При дискриминации наборов констант (k_1 , k_2 , α_1 , α_2) учитывали физический смысл коэффициентов α , показывающих, во сколько раз формальдегид или моногидрооксиметильные производные быстрее реагируют с олигомером, чем с фенолом. Молекула фенола имеет два *орто*- и одно *пара*-положение. В молекулах олигомера, образующихся в кислой среде, свободны в основном только *орто*-положения, число которых равно $r+2$. Приняв скорость реакции с одним *орто*-положением за 1, можно записать

$$\alpha = \frac{r+2}{2 + k_n/k_o}$$

где k_o и k_n — константы скорости реакций соответственно по *орто*- и *пара*-положениям.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что различия в реакционной способности *орто*- и *пара*-положений сильнее для конденсации, чем для оксиметилирования. Следовательно, отношение k_n/k_o больше для реакции конденсации, и α_1 должен быть больше α_2 . Результаты экспериментального определения k_n/k_o позволяют оценить приближенные значения α_1 и α_2 .

7. Проверку модели проводили по результатам экспериментов на лабораторном односекционном реакторе и опытно-промышленной четырехсекционной установке непрерывного действия. Было установлено, что гидродинамический режим в секциях за счет интенсивного кипения смеси близок к идеальному смешению. В этом случае процесс в j -ой секции описывается уравнениями типа

$$x_{j-1} - x_j = \omega_x \tau_j$$

где x_j — концентрация реагента в j -ой секции; τ_j — время пребывания смеси в секции; ω_x — скорость химической реакции, в результате которой изменяется концентрация реагента.

Выражения для $\omega_{рн}$, ω_c и ω_s представляют собой правые части уравнений (2) — (4).

Экспериментальные данные, полученные на лабораторной и опытно-промышленной установке, показали, что математическая модель позволяет рассчитать концентрации мономеров на выходе из секции реактора со средней относительной погрешностью, близкой к 5%. Такая точность вполне достаточна для практических расчетов.

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Математическая модель кинетики является эффективным инструментом исследования, проектирования и совершенствования поликонденсационных процессов. Модель дает возможность рассчитать (обычно на ЭВМ), как повлияет на процесс изменение концентраций реагентов или катализатора, порядка их введения в реакционную зону, температурно-временных условий, гидродинамического режима реактора. Например, с помощью модели можно сравнить варианты непрерывного процесса, осуществляемого в реакторах идеального смешения, идеального вытеснения, в каскаде с различным числом реакторов идеального смешения, в установке, представляющей собой комбинацию реакторов различного типа.

Одно из основных назначений математической модели — оптимизация технологического процесса. Под этим обычно понимают отыскание режима и аппаратурного оформления про-

цесса, обеспечивающих максимальное или минимальное значение критерия оптимизации при выполнении дополнительных условий (так называемых ограничений).

Для поликонденсационных полимеров критерии оптимизации и ограничения могут быть весьма разнообразны. Кроме обычных технико-экономических показателей, важную роль играют параметры качества полимера, зависящие от его состава, особенностей строения, молекулярной массы и ММР. В отличие от полимеризационных полимеров для олигомерных и полимерных продуктов поликонденсации молекулярная масса и ММР далеко не всегда являются самыми важными показателями. Первостепенное значение имеют такие характеристики как содержание непрореагировавших мономеров (карбамидные и фенольные олигомеры), изомерный состав полимера (полимеры на основе мономеров с неравноценными функциональными группами), количество функциональных групп, участвующих в отверждении полимера (многие терморезактивные полимеры), содержание лабильных групп, обуславливающих деструкцию полимера при переработке или эксплуатации (гидроксильные группы в поликарбонате) и др.

Как видно из приведенного материала, детерминированная математическая модель процесса синтеза полимера включает в себя в виде количественных закономерностей все основные знания о процессе. На сегодняшний день математическая модель является высшей ступенью познания процесса.

Ранее были рассмотрены основные этапы разработки математической модели кинетики поликонденсации. Однако выполнение приведенных рекомендаций еще не гарантирует создание хорошей модели. При ее построении приходится сталкиваться со многими трудностями и противоречиями. Главное из них состоит в том, что, с одной стороны, нужно возможно быстрее разработать относительно простую и удобную для использования модель, а с другой — нужно, чтобы модель учитывала как можно больше факторов, важных для процесса.

Для разрешения такого рода противоречий создатели модели должны не только использовать полезные рекомендации, содержащиеся в литературе, но и проявлять творческий подход к делу, искать нешаблонные пути и решения.

Один из приемов разрешения противоречия между стремлением к простоте модели и к ее универсальности состоит в создании нескольких моделей различного назначения. Так, кроме приведенной здесь модели поликонденсации фенола с формальдегидом, описывающей конверсию мономеров в ходе процесса, была разработана модель для описания изомерного состава олигомеров. Эта модель, основанная на применении метода Монте-Карло, позволяет рассчитывать соотношение *o,o*-, *o,n*- и *n,n*-метиленовых связей в ФНО, образующихся в процессе поликонденсации.

ЛИТЕРАТУРА

- Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М., Химия, 1980. 312 с.
- Кафаров В. В., Дудоров А. А. Моделирование процессов полимеризации. В сб. Процессы и аппараты химической технологии (Итоги науки и техники), М., ВИНТИ, т. 9, с. 87—174.
- Силлинг М. И. В сб.: Химия и технология высокомолекулярных соединений (Итоги науки и техники). т. 11, М., ВИНТИ. 1977. с. 119—162.
- Силлинг М. И., Равер А. Е. и др. — Пласт. массы., 1980, № 7, с. 9—11.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

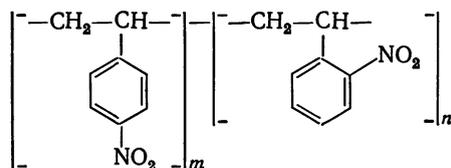
ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Глава XXI.

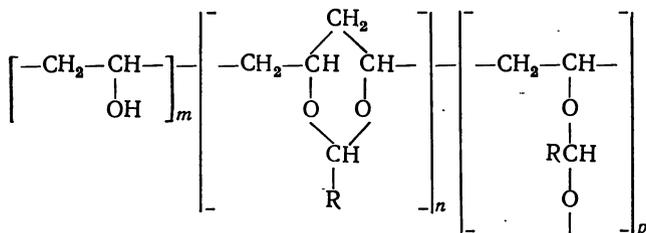
ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Модификация полимеров — направленное изменение свойств полимеров с целью придания им новых ценных технических качеств. При химической модификации исходный полимер подвергается физическим или химическим воздействиям, в результате чего он превращается в новый полимер иного химического строения. Химическая модификация полимеров осуществляется путем замещения атомов водорода или атомов других элементов, а также различных групп полимерной цепи на другие атомы и группы. В результате таких превращений образовывшийся полимер приобретает новые свойства. Так, полимер может приобретать способность растворяться в органических растворителях и размягчаться при нагревании, благодаря чему становится возможной его переработка в различные изделия (пленки, волокна, литые и прессованные изделия, лаки и т. п.). Химическая модификация используется для придания полимерам кислотных или основных свойств путем введения соответствующих группировок. Широко применяется замещение атомов водорода в полиэтилене, поливинилхлориде и других виниловых полимерах на атомы хлора с получением хлорированного полиэтилена, хлорированного поливинилхлорида и т. д. Нередко процесс хлорирования сочетают с одновременным воздействием диоксида серы, в результате чего образуется, например, сульфохлорированный полимер. Большое распространение получила реакция замещения атомов водорода в бензольном кольце полистирола и его гомологов для синтеза ионообменных полимеров — ионитов. Для этого полистирол обрабатывают азотной кислотой, а

мещения, вследствие которой может прибавиться еще шесть видов изомерных звеньев). Кроме того, эти звенья распределяются в макромолекуле по большей части статистически беспорядочно, что еще больше увеличивает эффект разнозвенности. Все это значительно влияет на свойства полимера. При нитровании, сульфировании и фосфорилировании, например полистирола, образуются монозамещенные изомерные звенья:

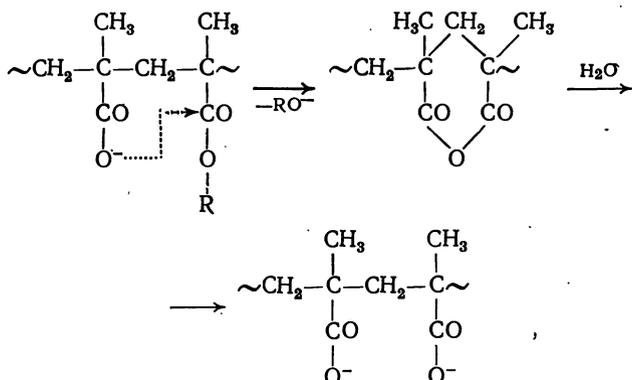


Большое значение при этом имеет гетерогенность системы. Если проводить подобные реакции в гомогенном растворе, то можно получить весьма однородный высокозамещенный полимер. Однако даже в гомогенных условиях в ряде случаев не удается достигнуть полного замещения реакционноспособных групп. Это объясняется взаимным стерическим или электростатическим (полярным) влиянием различных групп, находящихся в непосредственной близости по цепи полимера — так называемым «эффектом соседа». «Эффект соседа» оказывает существенное влияние на химическую активность реагирующих центров и может проявляться как в пассивировании соседних групп, так и в их активировании. При получении ацеталей поливинилового спирта действием альдегидов на поливиниловый спирт вследствие существования «эффекта соседа» удается заместить не более 86% гидроксильных групп, и образующийся полимер является разнозвенным:

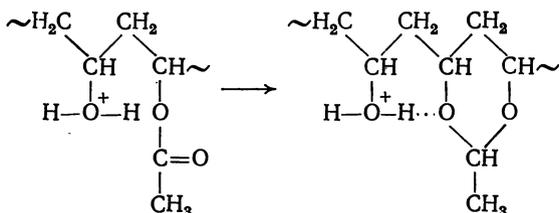


При хлорировании полиэтилена замещение водорода хлором легко протекает до его 60%-ного содержания, затем реакция замедляется и после замещения на 73% прекращается, не достигая теоретического значения, равного 85,5%. Это связано с тем, что на первой стадии образуются только группы $\text{---CH}_2\text{CHCl---}$ (56,8% хлора), затем возникают звенья ---CHClCHCl--- (73,2% хлора), после чего процесс хлорирования прекращается вследствие индукционного влияния атомов хлора по цепи.

Характерным примером ускорения реакции за счет «эффекта соседа» является омыление сополимера метакрилата и метакриловой кислоты:



В случае частично омыленного поливинилацетата или поливинилацетата это взаимодействие осуществляется через образование цикла с помощью водородной связи, облегчающей омыление ацеталей и ацетатов за счет повышения их реакционной способности:

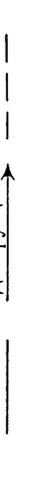
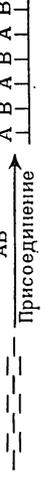


Следует отметить, что реакции химической модификации полимеров протекают в довольно жестких условиях под воздействием активных реагентов и могут сопровождаться деструкцией полимерных макромолекул. Это особенно существенно для целлюлозы, которая легко гидролизуеться вследствие наличия ацетальных связей. Поэтому условия, в которых проводится реакция, должны выбираться с учетом особенностей исходного полимера, чтобы свести к минимуму деструктивные процессы.

Кроме того, при модификации могут протекать различные нежелательные побочные реакции, отрицательно отражающиеся на свойствах получаемого продукта.

В табл. XXI.1 приведены примеры основных реакций модификации полимеров и соответствующие им схематические изменения в строении макромолекул. Только в реакциях первого типа строение исходной полимерной цепи сохраняется, что характерно для полимераналогичных превращений. Во всех остальных случаях строение макромолекулы существенно изменяется, поэтому эти реакции модификации нельзя относить к полимераналогичным превращениям.

Таблица XXI.1. Примеры типичных реакций химической модификации полимеров

Реакция	Уравнение реакции	Изменение строения макромолекул после модификации
Замещение атомов и групп в макромолекуле	$[-C_6H_7O_2(OH)_3-]_n \xrightarrow{HNO_3} [-C_6H_7O_2(ONO_2)_3-]_n$	
Структурирование полимеров	$\left[\begin{array}{c} H \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ H \end{array} \right]_n \xrightarrow{h\nu} \left[\begin{array}{c} H & H \\ & \\ -CH_2-C-CH_2- \\ & \\ H & H \end{array} \right]_n$	
Деструкция макромолекул	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n \xrightarrow{RW/Cl_4} [-CH_2-CH=CH-CH_2-]_{n/2}$	
Присоединение к кратным связям в макромолекуле	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n \xrightarrow{Cl_2} \left[\begin{array}{c} H & H \\ & \\ -CH_2-C-CH_2- \\ & \\ Cl & Cl \end{array} \right]_n$	
Отщепление низкомолекулярных веществ	$\left[\begin{array}{c} Cl \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ Cl \end{array} \right]_n \xrightarrow{-HCl} [-C \equiv C-]_n$	
Изомеризация макромолекул	$[-C \equiv C-]_n \rightarrow [=C=C=]_n$	
Обменные реакции гетероцепных полимеров	$\left[\begin{array}{c} O \\ \\ -R-C-O-R- \\ \\ O \end{array} \right]_n \xrightarrow{} \left[\begin{array}{c} O \\ \\ -R'-C-O-R- \\ \\ O \end{array} \right]_n$	

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Реакции замещения отдельных атомов и групп, протекающие при химической модификации полимеров, могут проводиться в гомогенной системе, т. е. в растворе, или в гетерогенной системе — при действии на твердый полимер жидких низкомолекулярных реагентов.

Реакции в гомогенной системе протекают более полно и в меньшей степени сопровождаются деструктивными процессами, разрушающими полимер.

Реакции в гетерогенной системе протекают не столь быстро, как в растворе, и поэтому требуется более продолжительное время для их завершения. Образующийся при этом продукт менее однороден, что зависит от скорости диффузии реагентов в твердый полимер. По мере протекания реакции степень замещения возрастает.

В гетерогенной системе проводят реакции замещения в нерастворимых полимерах (целлюлоза) или трехмерных полимерах (сшитые сополимеры стирола).

Глава XXII.

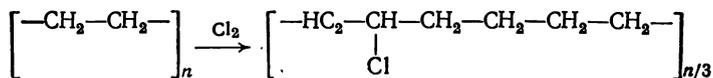
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

Непрерывно растущие потребности народного хозяйства требуют все большего количества полимерных материалов для решения самых разнообразных практических задач. Эти потребности могут быть удовлетворены за счет модификации свойств уже известных многотоннажных полимеров, производство которых освоено промышленностью. В данной главе рассмотрено получение модифицированных полиэтилена, поливинилхлорида и полистирола.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

Хлорированный полиэтилен

Полиэтилен довольно легко поддается хлорированию:



Введение хлора оказывает сильное влияние на степень кристалличности полиэтилена, а следовательно, и на его физико-ме-

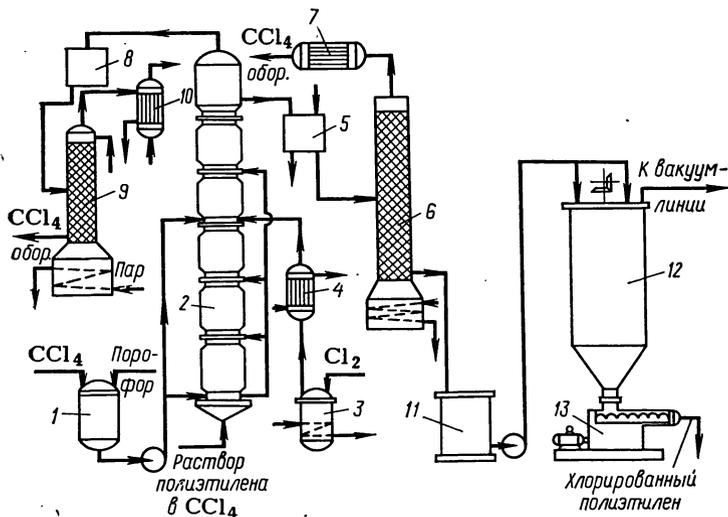


Рис. XXII.1. Схема процесса производства хлорированного полиэтилена: 1 — растворитель порофора; 2 — реактор хлорирования; 3 — буферная емкость; 4 — подогреватель; 5 — холодильник; 6, 9 — отпарные колонны; 7 — теплообменник; 8, 10 — конденсаторы; 11 — сборник раствора хлорированного полиэтилена; 12 — сушильная вакуум-камера; 13 — экструдер.

ханические свойства. При 25—40%-ном содержании хлора получается эластичный каучукоподобный продукт, похожий по свойствам на пластифицированный поливинилхлорид.

При дальнейшем хлорировании (содержание хлора превышает 40%) температура размягчения постепенно повышается, увеличивается механическая прочность, полимер становится менее эластичным.

Хлорирование проводят в присутствии инициаторов радикального типа, например динитрила азобисизомаэляной кислоты в растворе или в суспензии.

В качестве растворителя при хлорировании обычно применяют тетрахлорид углерода. Реакцию проводят при 45—55°C. При хлорировании в суспензии дисперсионной средой служит вода. Газообразный хлор пропускают через суспензию при 50—75°C. Хлорирование проводят в эмалированных и освинцованных аппаратах газообразным хлором.

Технологическая схема процесса получения хлорированного полиэтилена показана на рис. XXII.1.

В реактор хлорирования 2, в который непрерывно поступает 3%-ный раствор полиэтилена в CCl_4 и раствор порофора в CCl_4 , через буфер 3 и подогреватель 4 подается хлор под давлением 0,35 МПа. Реакцию хлорирования проводят при 100°C и давлении 0,44 МПа в течение 15 мин. Теплота реакции отводится за счет испарения CCl_4 , а также через рубашку колонны за счет охлаждения водой.

Абгазы (Cl_2 и HCl) с парами CCl_4 поступают в конденсатор 8. Образовавшийся конденсат передается в отпарную колонну 9. Пары CCl_4 , содержа-

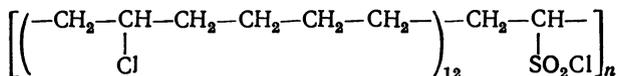
щие кислые газы, конденсируются в холодильнике 10 и поступают на разделение; CCl_4 из колонны 9 возвращается в цикл.

Раствор хлорированного полиэтилена в CCl_4 из реактора 2 поступает в холодильник 5 и дросселируется в отпарную колонну 6 для выделения растворенных газов, а CCl_4 конденсируется в теплообменнике 7 и направляется в процесс. Раствор хлорированного полиэтилена из колонны 6 стекает в сборник 11, из которого (температура 130°C) подается на выделение готового продукта в сушильную вакуум-камеру 12 (температура 40°C). Сушилка снабжена вращающейся траверзой для подачи высушенного полимера в экструдер 13. По выходе из экструдера гранулированный хлорированный полиэтилен поступает на упаковку.

Хлорированный полиэтилен имеет теплостойкость по Вика 90°C . При нагревании выше $190\text{--}200^\circ\text{C}$ происходит отщепление хлористого водорода с образованием в макромолекуле ненасыщенных связей. При дальнейшем нагревании до более высоких температур происходит структурирование. Хлорированный полиэтилен используется в качестве электроизоляционного материала. Он широко применяется в производстве искусственной кожи, пленочных и листовых материалов.

Сульфохлорированный полиэтилен

Сульфохлорирование полиэтилена проводят по реакции Рида и Хопфа одновременным действием на полимер газообразного хлора и диоксида серы в присутствии свободнорадикального инициатора.



Процесс сульфохлорирования осуществляется по схеме, аналогичной схеме хлорирования полиэтилена. Диоксид серы подается в колонну одновременно с газообразным хлором. Свойства получаемого продукта зависят от глубины сульфохлорирования и молекулярной массы исходного полиэтилена. Обычно для этой цели используют полиэтилен с молекулярной массой 20 000.

Сульфохлорированный полиэтилен содержит до 29% хлора и 1,7% серы, он обладает каучукоподобными свойствами и способен вулканизоваться.

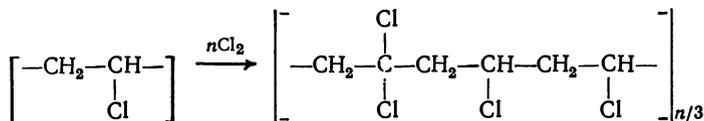
Сульфохлорированный полиэтилен вулканизуется с помощью оксидов поливалентных металлов или их солей в присутствии небольшого количества слабой органической кислоты и ускорителя реакции. Практическое применение в качестве вулканизирующих агентов находят свинцовый глет и оксид магния.

Сульфохлорированный полиэтилен, наполненный минеральными наполнителями; имеет высокую химическую бензо- и маслостойкость, чрезвычайно высокую атмосферно- и озоностойкость, высокое сопротивление износу, малое водопоглощение и хорошие диэлектрические свойства.

Полипропилен также легко поддается сульфохлорированию. В результате получается продукт различной степени эластичности. Наибольшую эластичность имеет сульфохлорированный полипропилен, полученный из аморфного полимера.

ХЛОРИРОВАННЫЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД*

Хлорированный поливинилхлорид получают путем хлорирования поливинилхлорида газообразным хлором в среде растворителя. Чаще всего хлорирование проводят в хлорбензоле и тетрахлорэтане:



Хлорированный ПВХ содержит около 65% хлора, тогда как в исходном поливинилхлориде содержание хлора составляет 56,8%.

В промышленности хлорирование полимера осуществляют двумя способами: с азеотропной отгонкой растворителя и осаждением полимера метанолом. По первому способу получают лаковый, по второму — текстильный хлорированный ПВХ.

При получении лакового продукта поливинилхлорид хлорируют избытком хлора в среде хлорбензола в присутствии инициатора — динитрила азобисизомасляной кислоты.

Технологический процесс получения хлорированного ПВХ (рис. XXII.2) состоит из стадий хлорирования поливинилхлорида, удаления кислых газов (отдувки), высаживания хлорированного ПВХ из раствора, сушки полимера, регенерации хлорбензола и хлора.

В эмалированный хлоратор 1 через мерники 2 и 3 загружают хлорбензол, раствор инициатора в хлорбензоле и поливинилхлорид из бункера-дозатора 4. Реакционную смесь перемешивают с помощью азота и нагревают горячей водой, подаваемой в рубашку реактора. После нагревания смеси до 35—45 °С через барботер подают хлор.

Нормы загрузки компонентов в реактор (масс. ч.):

ПВХ	100
Хлор	85
Хлорбензол	650
Инициатор	0,05

Реакционную массу нагревают до 60—70 °С. При этой температуре начинается интенсивное хлорирование, сопровождающееся повышением температуры до 108—110 °С и бурным выделением хлористого водорода. Процесс проводят до полного растворения пробы хлорированного ПВХ в ацетоне. Общая продолжительность процесса хлорирования — 10—12 ч. Образующийся хлористый водород, непрореагировавший хлор, пары хлорбензола и азот поступают в холодильник 5, откуда хлорбензол возвращается в хлоратор, а кислые газы — на отделение и очистку. После окончания хлорирования раствор

* В промышленности наряду с названием «хлорированный поливинилхлорид» часто пользуются устаревшим термином «перхлорвинил».

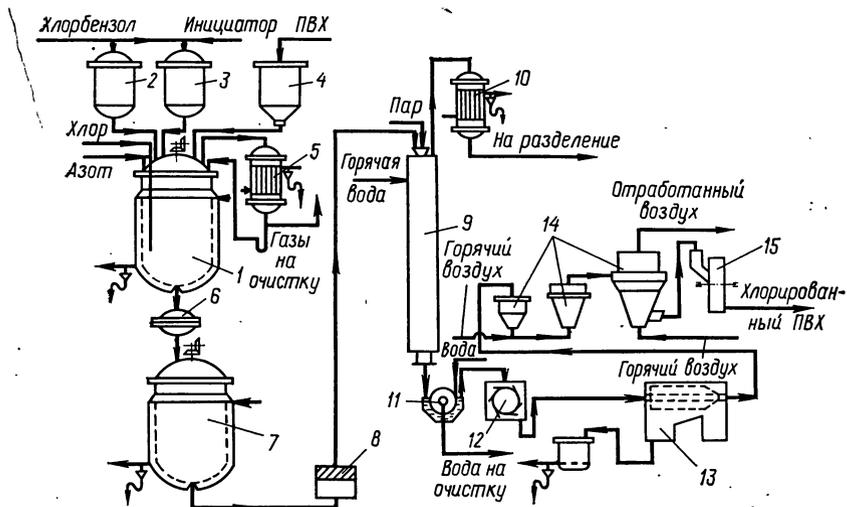


Рис. XXII.2. Схема процесса производства хлорированного поливинилхлорида: 1 — реактор хлоратор; 2, 3 — мерник; 4 — бункер-дозатор ПВХ; 5, 10 — холодильники; 6 — фильтр; 7 — промежуточная емкость; 8 — насос дозировочный; 9 — высадительная колонна; 11 — барабанный фильтр; 12 — дробилка молотковая; 13 — центрифуга АГ; 14 — сушилка аэрофонтанная; 15 — мельница.

продувают азотом при 80—100 °С для удаления хлора и хлористого водорода.

Раствор хлорированного ПВХ через фильтр 6 сливается в промежуточную емкость 7, из которой непрерывно поступает в высадительную колонну 9, наполненную горячей водой и снабженную форсунками, через которые подводится раствор полимера и пар для распыления. При распылении раствора в горячую воду хлорбензол отгоняется в виде азеотропной смеси через холодильник 10, а высаженный ПВХ в виде пористых комков вместе с циркулирующей водой подается на барабанный фильтр 11. Отжатый полимер с поверхности барабана срезается ножом, передается на измельчение в дробилку 12, а затем в центрифугу 13. Влажный хлорированный ПВХ поступает в сушилку с кипящим слоем 14. Сушка осуществляется подачей горячего воздуха с температурой около 100 °С до остаточного содержания летучих 0,8—0,9%. Сухой продукт измельчается в мельнице 15 и передается на упаковку. Непроореагировавший хлор, хлорбензол из холодильника 10, азеотропная смесь поступают на разделение, очистку и возвращаются в цикл.

При получении текстильного поливинилхлорида полимер хлорируют в среде тетрахлорэтана в отсутствие инициатора. В хлоратор загружают половину предназначенного для процесса холодного тетрахлорэтана, затем поливинилхлорид, после чего добавляют остаток тетрахлорэтана (при этом концентрация поливинилхлорида в тетрахлорэтаноле составляет 8,5%).

По окончании загрузки в систему при перемешивании подают хлор. Хлорирование проводят при 112—115 °С. К концу процесса получается однородный раствор полимера. Окончание хлорирования устанавливают по температуре гелеобразования (около —80 °С). Продолжительность процесса хлорирования составляет 40—50 ч. Очистку отходящих газов проводят так же, как и при получении лакового полимера. Раствор хлорирован-

ного ПВХ в тетрахлорэтано продувают сжатым воздухом или азотом для удаления Cl_2 и HCl , после чего хлорированный полимер осаждают метанолом при охлаждении и перемешивании. Осажденный продукт многократно (7—8 раз) промывают метанолом. Тетрахлорэтан и метанол, содержащиеся в маточном растворе, подвергаются разделению и очистке.

Тщательно промытый хлорированный ПВХ, содержащий до 25% метанола, направляется на сушку. Сушка производится при 70 °С до остаточного содержания летучих 0,5%.

Хлорированный поливинилхлорид, полученный осаждением метанолом, обладает более высокой теплостойкостью. Кроме того, благодаря многократной промывке полимер имеет более высокие чистоту и однородность по составу.

Хлорированный поливинилхлорид выпускается в виде твердого белого порошка или мелкой пористой крошки от белого до кремового цвета. Он растворяется во многих органических растворителях (в хлорбензоле, дихлорэтано, тетрахлорэтано, ацетоне и др.), обладает довольно высокой механической прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами и влагостойкостью. Его температура размягчения 85—100 °С.

Хорошие адгезионные свойства хлорированного ПВХ позволяют широко применять его для производства лаков, эмалей и клеев. Он имеет высокую химическую стойкость к серной, соляной и другим кислотам, щелочам, маслам и углеводородам, что дает возможность применять его в качестве защитного покрытия для химической аппаратуры. Характерной особенностью хлорированного поливинилхлорида является его растворимость в ацетоне, поэтому он широко используется для получения синтетического волокна хлорин.

Хлорин отличается высокой химической стойкостью, гидрофобностью и негорючестью. Из него изготовляют фильтровальные ткани, ленты для транспортеров, канаты, рыболовные сети, спецодежду, лечебное белье.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИСТИРОЛ

Одним из существенных недостатков гомополимера стирола является его небольшая механическая прочность, особенно ударная вязкость.

Для устранения этого недостатка полистирол подвергают модификации путем привитой и блок-сополимеризации стирола с каучуком в присутствии инициаторов — органических пероксидов и других.

Наибольшее промышленное значение приобрели сополимеры стирола с бутадиеновым и бутадиенстирольным каучуком — ударопрочный полистирол (УПП).

В промышленности ударопрочный полистирол получают тремя методами: привитой сополимеризацией стирола к каучуку; латексным способом и механическим. Наиболее эффективным

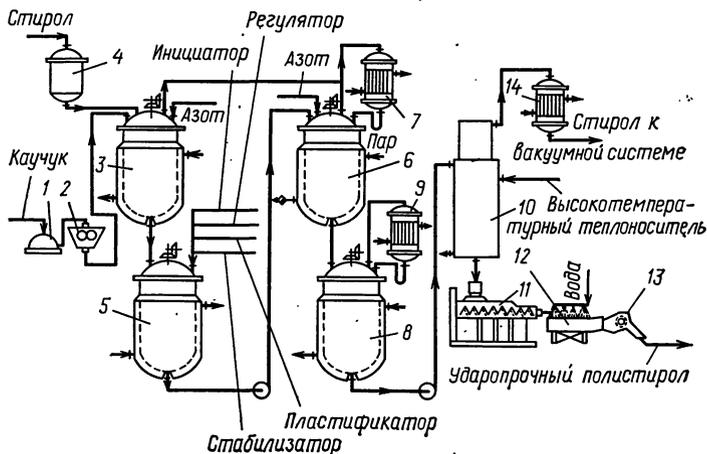


Рис. XXII.3. Схема процесса производства ударопрочного полистирола:

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

Растворение проводят до образования прозрачного раствора при температуре 60—80 °С в течение примерно 20 ч.

Нормы загрузки компонентов (в масс. ч.):

Стирол	93
Каучук	7

Раствор перекачивают в промежуточную емкость 5, охлаждают до 30—40 °С и загружают инициатор — трет-бутилпероксид, регулятор роста цепи — меркаптан, стабилизатор — полигард (триноилфенилфосфит), пластификатор — бутилстеарат, вазелиновое масло, пластификатор ВСЛ (смесь сложных эфиров жирных кислот и спиртов C₇—C₉).

Предварительную полимеризацию проводят в двух последовательно соединенных реакторах. В форполимеризатор первой ступени 6 насосом подается раствор каучука с добавками. Полимеризация происходит при 130 °С в течение 5—6 ч в атмосфере азота до степени конверсии 0,4. Далее раствор полимера непрерывно передается в форполимеризатор второй ступени 8, где полимеризация продолжается при 180 °С в течение 5—6 ч до степени конверсии 0,8. Первый форполимеризатор обогревается паром, второй — высокотемпературным теплоносителем. Форполимеризаторы снабжены рубашками, мешалками и холодильниками 7 и 9.

Окончательная полимеризация происходит в аппарате колонного типа 10 с вакуумной камерой. Полимеризация до степени конверсии 0,9—0,95 завершается при температуре 230 °С. В этом же аппарате происходит удаление непрореагировавшего мономера.

Расплав полимера поступает в экструдер 11, откуда в виде прутков выдавливается в охлаждающую ванну 12. После охлаждения прутки измельчают в грануляторе 13.

Пары стирола из вакуумной камеры конденсируются в холодильнике 14, и стирол возвращается в производство.

Получение ударопрочного полистирола марки УПС блочно-суспензионным способом состоит из двух стадий: блочной полимеризации — форполимеризации до 25—40%-ной конверсии мо-

номера в полимер и суспензионной полимеризации, завершающей процесс образования полимера.

Для получения полимера с высокими физико-химическими показателями необходимо энергичное перемешивание в начальный момент реакции для того, чтобы обеспечить однородность реакционной массы при нарастании вязкости.

В течение всего процесса форполимеризации (4—6 ч) в реакторе должен поддерживаться изотермический режим (примерно 90 °С), что обеспечивается путем теплосъема, испарением стирола или небольшого количества воды, специально введенной в реактор. Скорость суспензионной полимеризации, протекающей при постепенном повышении температуры от 90 до 130 °С, зависит от модуля ванны — массового соотношения твердой и жидкой фаз. Особое значение при проведении суспензионной полимеризации имеет конструкция перемешивающего устройства и частота вращения.

Блочно-суспензионная полимеризация проводится в аппаратах большой единичной мощности.

Суспензионный способ производства ударопрочного полистирола осуществляется по периодической схеме и состоит из стадий подготовки сырья, приготовления водной фазы и смешения ее с растворами каучука и других компонентов, привитой сополимеризации стирола к каучуку; фильтрования, промывки и обезжелезивания привитого сополимера; пластикации в пластосмесителях для смешения с красителями и другими добавками; гранулирования и упаковки готового продукта.

Ударопрочный полистирол получают также смешением латексов полистирола и каучука в аппарате с мешалкой и последующим их совместным осаждением (латексный способ).

Получение ударопрочного полистирола марок УПК механохимическим способом осуществляют смешением каучука с полистиролом в смесительных аппаратах — в смесителе типа Бен-Бери или на вальцах. Возникающие при перемешивании большие напряжения приводят к разрыву макромолекул каучука и полистирола и образованию макрорадикалов. При взаимодействии макрорадикалов образуются блок-сополимеры.

Полученный этими способами полистирол представляет собой смесь, состоящую из блок-сополимера, каучука и гомополимера стирола.

Показатели основных свойств ударопрочного полистирола различных марок приведены в табл. XXII.1.

Ударопрочный полистирол растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, простых и сложных эфирах. Он горюч, при нагревании до высокой температуры происходит частичная деполимеризация полимера. Ударопрочный полистирол перерабатывают в изделия литьем под давлением, экструзией, вакуум-формованием.

Он применяется в самых различных областях, например в радиотехнической промышленности, автомобилестроении, в про-

Таблица XXII.1. Физико-механические свойства ударопрочного полистирола

Показатель	Способ привитой сополимеризации		Механохимический способ (марки УПК)
	блочный (марок УПМ)	блочно-суспензионный (марок УПС)	
Плотность, кг/м ³	1070	1050	1070
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	21,8—22,7	22,7—29,4	19,8—29,4
при статическом изгибе	49,0—58,9	49,0—68,5	49,0—58,9
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ² , не менее	3,4—6,85	4,9—10,8	2,9
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	12—25	20—35	15
Теплостойкость по Вика (на воздухе), °С, не менее	75—90	85—95	92
Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	2,6—2,7	2,7	—

изготовлении изделий и машин бытового назначения (детали стиральных машин, холодильники, игрушки), для производства крупногабаритных изделий. Ударопрочная полистирольная пленка применяется для упаковки пищевых продуктов.

АБС-пластики

Из сополимеров стирола наиболее перспективными являются АБС-пластики. Они содержат 5—35% акрилонитрила, 10—40% бутадиена и 25—80% стирола. По сравнению с ударопрочным полистиролом, АБС-пластики имеют более высокие механическую прочность, теплостойкость и химическую стойкость, особенно к нефтепродуктам. Они обладают более высокой ударной вязкостью, чем ударопрочный полистирол, получаемый привитой сополимеризацией стирола к каучуку.

АБС-пластики получают тремя способами: привитой сополимеризацией, смешением латексов каучука и сополимера, механохимическим путем. При этом возможны различные сочетания сополимеризации мономеров, из которых практическое значение имеет сополимеризация стирола и акрилонитрила в присутствии полибутадиена или смеси полибутадиена и сополимера стирола с акрилонитрилом. Для получения некоторых марок АБС-пластиков применяются помимо стирола и акрилонитрила α -метилстирол и метилметакрилат, помимо бутадиенового каучука — бутадиен-стирольный каучук.

АБС-пластики могут получаться эмульсионным (периодически и непрерывно) и блочным способами по непрерывной схеме в аппаратах с перемешиванием до неполной конверсии мономеров.

Технологический процесс получения АБС-пластика эмульсионной привитой сополимеризацией состоит из стадий подготовки исходных компонентов, полимеризации бутадиена, отделения непрореагировавшего бутадиена, сополимеризации, высаживания сополимера из латекса, отжима, промывки и сушки сополимера. Один из вариантов процесса показан на рис. XXII.4.

В полимеризатор 1, представляющий собой автоклав емкостью 20 м³, снабженный рубашкой, мешалкой и обратным холодильником 3, загружают воду и при перемешивании — эмульгатор, раствор инициатора в воде и жидкий бутадиен. Реакционную смесь нагревают и выдерживают при 50°С в течение 5—6 ч до 75%-ного превращения.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов (в масс. ч.):

Бутадиен	100
Вода деминерализованная	200
Соль жирных кислот ряда С ₁₀ —С ₁₆	2
Персульфат калия	0,5

Непрореагировавший бутадиен удаляют в колонне 4 путем отпарки, а латекс полибутадиена через промежуточную емкость 5 подают на сополимеризацию.

В реактор 6 загружают воду, при перемешивании — эмульгатор, водный раствор инициатора, из мерников 7 и 8 — стирол и акрилонитрил. Реакционную массу нагревают до 40°С, загружают эмульсию полибутадиена. Продолжительность сополимеризации стирола и акрилонитрила и прививки образовавшегося сополимера к полибутадиену при температуре 50°С составляют 6 ч.

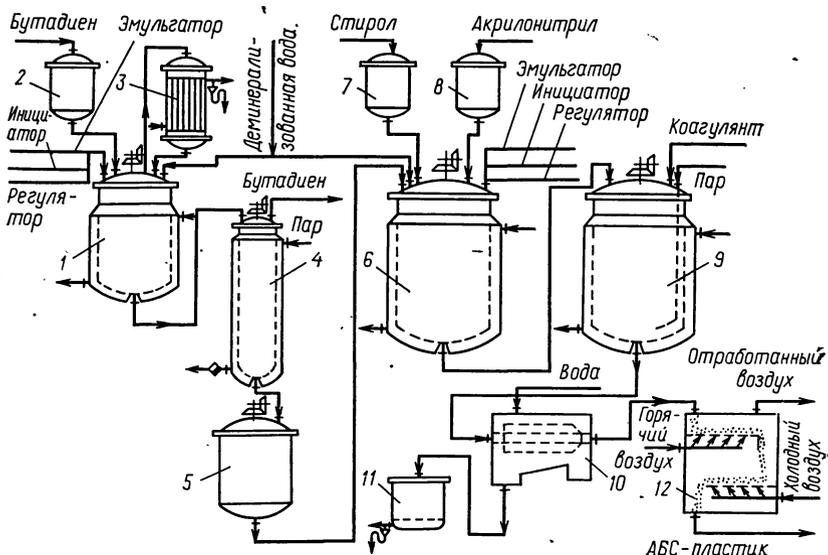


Рис. XXII.4. Схема процесса производства АБС-пластика:
1 — реактор полимеризации; 2, 7, 8 — мерники; 3 — холодильник; 4 — отпарная колонна; 5 — промежуточная емкость; 6 — реактор сополимеризации; 9 — высадитель; 10 — центрифуга; 11 — ловушка; 12 — сушилка с кипящим слоем.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в реактор (в масс. ч.)

Полибутадиеновый латекс (30%-ный)	210
Стирол	70
Акрилонитрил	30
Вода деминерализованная	400
Соль жирных кислот ряда C ₁₀ —C ₁₆	2,5
Персульфат калия	0,5

Образовавшуюся суспензию сополимера подают в высадитель 9, в котором под действием коагулянтов (алюмокалиевых квасцов) и при нагревании острым паром до температуры 95 °С происходит разрушение латекса и выделение полимера в виде мелкодисперсного порошка. Далее суспензия полимера поступает на отжим в центрифугу 10, в которой одновременно производится промывка полимера водой. Сополимер высушивают азотом при 120 °С в сушилке 12 до остаточной влажности не более 0,4%.

Процесс эмульсионной полимеризации связан со стадией водоподготовки и необходимостью очистки большого количества сточных вод, содержащих токсичные вещества. Кроме того, АБС-пластики, полученные эмульсионной привитой сополимеризацией, имеют те же недостатки, что и эмульсионный полистирол. В связи с этим в последнее время большее распространение получило производство АБС-пластика непрерывной блочной привитой сополимеризацией до неполной конверсии мономеров.

Независимо от способа получения, все АБС-пластики характеризуются высокой эластичностью.

АБС-пластики отличаются от полистирола высокой ударной вязкостью, хорошей термостойкостью, повышенной химической стойкостью, хорошей способностью металлизироваться. Кроме того, они, как и полистирол, водонепроницаемы и имеют высокие диэлектрические показатели.

В промышленности выпускают АБС-пластики различных марок в зависимости от их назначения — теплостойкие, ударопрочные, самозатухающие, наполненные стеклянным волокном и др.

Ниже приведены некоторые физико-механические показатели АБС-пластиков:

Показатель	СНП-2	СНК	АБС-1
Плотность, кг/м ³	1020	1030	1040
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	39,2—63,1	49,0—52,9	39,2—53,2
при статическом изгибе	60,6	69,0—73,5	49,0
Относительное удлинение при разрыве, %	18—25	20—40	15—24
Ударная вязкость с надрезом кДж/м ²	9,8	9,8—12,7	18,1
Теплостойкость по Вика, °С	100—105	100—108	102—110
Диэлектрическая проницаемость при 1 мГц	3,3—3,5	2,8	2,9

АБС-пластики легко перерабатываются в изделия всеми известными для термопластов способами: литьем под давлением, экструзией, вакуум-формованием, каландрованием.

Области применения АБС-пластиков весьма разнообразны. Хорошая химическая стойкость и способность к переработке экструзией обеспечили их широкое применение в производстве труб для нефтяной промышленности, гальванических ванн и др. Высокая механическая прочность и способность к металлизации дают возможность использовать АБС-пластики для изготовления деталей автомобилей. Они широко применяются в электро- и радиотехнике для изготовления корпусов приборов и отдельных деталей, в строительстве для изготовления санитарно-технических изделий и т. д.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Хлор является ядовитым газом. Концентрация хлора $12,0 \times 10^{-6}$ кг/м³ опасна для жизни. Предельно допустимая концентрация хлора в атмосфере производственных помещений не должна превышать $1 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

Хлорорганические растворители (хлорбензол, дихлорэтан, CCl_4 и др.) токсичны, обладают наркотическим действием; некоторые из них взрывоопасны. Концентрационные пределы воспламенения паров хлорбензола в воздухе 1,35—7,05% (об.). Предельно допустимая концентрация хлорбензола не должна превышать $5,0 \cdot 10^{-5}$ кг/м³.

Производственные помещения должны иметь мощную приточно-вытяжную вентиляцию. Электрооборудование должно быть сделано во взрывобезопасном исполнении и заземлено. Для защиты окружающей среды все вентиляционные выбросы и сточные воды должны подвергаться тщательной очистке.

При получении модифицированного полистирола необходимо руководствоваться указаниями по технике безопасности, приведенными в гл. III.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1976. 108 с.
- Миндлин С. С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. М. — Л., Химия, 1973. 350 с.
- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 366 с.

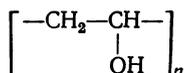
ПОЛИМЕРНЫЕ СПИРТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Из полимерных спиртов и их производных наибольшее техническое значение имеют поливиниловый спирт и производные поливинилового спирта — поливинилацетаты.

Поливиниловый спирт впервые был синтезирован в 1924 г. Германом и Генелем путем алкоголиза поливинилацетата. В 1926 г. поливиниловый спирт получил Штаудингер и изучил его свойства. В 1931 г. из поливинилового спирта было получено синтетическое волокно.

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

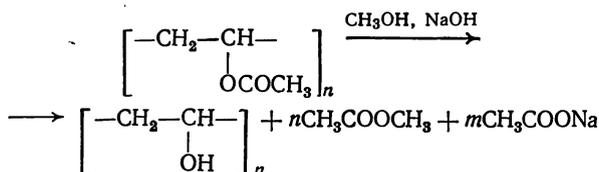
Поливиниловый спирт



в отличие от других синтетических полимеров получается не полимеризацией исходного мономера (винилового спирта), а путем полимераналогичных превращений — омылением его сложных эфиров, в частности поливинилацетата. Это объясняется тем, что виниловый спирт в свободном состоянии не существует.

Поливиниловый спирт получают омылением поливинилацетата в среде алифатических спиртов в присутствии неорганических оснований и кислот. Гидроксильные ионы оснований и водородные ионы кислот оказывают каталитическое влияние на омыление.

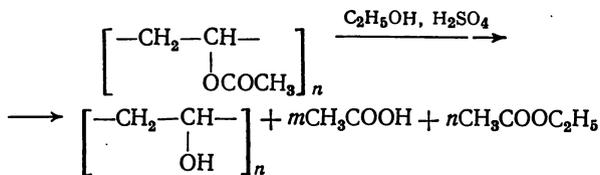
Наибольшее распространение получило щелочное омыление поливинилацетата в безводном спирте (каталитический алкоголиз поливинилацетата). Интенсивность омыления заметно уменьшается при наличии в системе воды. Процесс щелочного омыления протекает по схеме



В этом случае щелочь участвует в реакции не только как катализатор, но и как реагент.

Кислотное омыление поливинилацетата обычно проводят в среде этанола. В отличие от щелочного омыления в данной реакции минеральная кислота является только катализатором.

Процесс можно представить схемой



Омылению подвергают раствор поливинилацетата в органическом растворителе (лак), который обрабатывают спиртовым раствором щелочи или кислоты. Степень омыления регулируют условиями проведения реакции.

Для полного омыления требуется лишь около 2% щелочи от теоретического количества. В этом случае раствор поливинилацетата в метаноле обрабатывают небольшим количеством раствора едкого натра (0,2—0,4%) в безводном метаноле, так как избыток щелочи (и кислоты) затрудняет промывку и стабилизацию поливинилового спирта.

Иногда при щелочном омылении поливинилацетата используют метанол, содержащий небольшое количество воды.

В этих условиях, по-видимому, протекает как алкоголиз, так и гидролиз поливинилацетата.

Производство поливинилового спирта щелочным омылением поливинилацетата

В промышленности омыление поливинилацетата проводят метанольным раствором едкого натра или кали. Процесс осуществляют как по периодической, так и по непрерывной схеме.

Технологический процесс получения поливинилового спирта (ПВС) по совмещенной схеме состоит из двух основных стадий: получение поливинилацетата (ПВА) и получение поливинилового спирта (приготовление метанольного раствора щелочи, омыление поливинилацетата, отжим, сушка и просеивание ПВС).

Схема получения поливинилового спирта периодическим способом приведена на рис. XXIII.1.

Винилацетат и метанол из хранилищ 1, 2 через весовые мерники 3, 4 и фильтры 5, 6 поступают в реактор-полимеризатор 7, в который через весовой мерник 8 подают раствор порофора в метаноле. Реактор снабжен рубашкой для обогрева и охлаждения, якорно-лопастной мешалкой и обратным холодильником 9. Продолжительность полимеризации при 52—54 °С составляет 30—35 ч, степень конверсии 96—98%.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в реактор (в масс. ч.):

Винилацетат	100
Метанол	70
Порофор	0,15

По окончании полимеризации в реактор добавляют метанол в таком количестве, чтобы получить 28—33%-ный раствор поливинилацетата (лак). По-

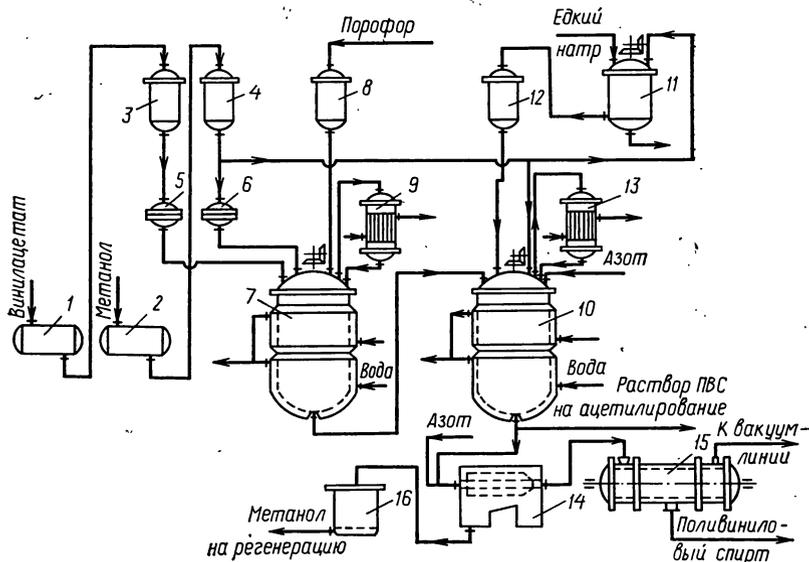


Рис. XXIII.1. Схема процесса производства поливинилового спирта периодическим способом:

1 — хранилище винилацетата; 2 — хранилище метанола; 3, 4 — весовые мерники винилацетата и метанола; 5, 6 — фильтры; 7 — полимеризатор; 8 — мерник метанольного раствора порофора; 9, 13 — кожухотрубные холодильники; 10 — аппарат для омыления ПВА; 11 — емкость для получения раствора едкого натра; 12 — весовой мерник раствора едкого натра; 14 — центрифуга; 15 — гребковая вакуум-сушилка; 16 — ловушка.

ливинилацетатный лак передавливают после охлаждения в аппарат 10 для омыления ПВА.

ПВА омыляют метанольным раствором 4—5%-ной щелочи, который готовят в аппарате 11 при комнатной температуре из метанола и твердого едкого натра. В омылитель 10 загружают поливинилацетатный лак и добавляют метанол для разбавления лака до модуля ванны 1 : 3,7. Сюда же из емкости 11 через мерник 12 порциями в несколько приемов подают метанольный раствор едкого натра. Омылитель 10 представляет собой цилиндрический аппарат из нержавеющей стали емкостью 20—30 м³, снабженный якорно-лопастной мешалкой, вращающейся с частотой 60 об/мин, рубашкой и обратным холодильником 13.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в омылитель (в масс. ч.):

Поливинилацетат	60
Метанол	222
Едкий натр	0,15—0,20

Продолжительность омыления при 40—50 °С составляет 3—5 ч. Омыление поливинилацетата проводят до содержания ацетатных групп не более 2—3%. Поливиниловый спирт отделяют от метанола путем отжима на центрифуге 14 и сушат в гребковой вакуум-сушилке 15 при 40—52 °С до остаточного содержания летучих не более 4%.

В случае, если ПВС сразу идет на получение поливинилацетата, суспензию ПВС, в метаноле нагревают до 70 °С, обратный холодильник 13 переводят на прямой для конденсации паров метанола и передачи его в отделение регенерации. После удаления метанола в омылитель 10 подают обессоленную воду (до модуля ванны 1 : 10) для растворения ПВС. Растворение ПВС проводят при 65—70 °С. Водный 10%-ный раствор поливинилового спирта направляют на получение поливинилацетата.

Схема получения поливинилового спирта непрерывным способом приведена на рис. XXIII.2.

Поливинилацетатный лак, содержащий 25% полимера и 75% метанола, после полимеризации через подогреватель при 50—55 °С непрерывно шестеренчатым насосом 1 подается в аппарат-омылитель 2. Туда же непрерывно из смесителя 3 поступает водно-метанольный раствор, который содержит 91,3% метанола, 2,6% едкого натра, 6,1% воды. Модуль ванны по ПВА составляет 1 : 3,5, по ПВС — 1 : 7,7.

Омыление поливинилацетата в поливиниловый спирт происходит при 50—60 °С в течение 1—2 мин. Дисперсия поливинилового спирта непрерывно сбрасывается на дробилку 5, агрегированную с омылителем и расположенную под ним. Из дробилки поливиниловый спирт поступает в шнековый отжимной аппарат 6, в котором фильтрат выжимается в свободные канавки шнека и далее отводится в турбоциркуляционный фильтр 12.

Отжатый ПВС непрерывно сбрасывается в дробилку ножевого типа 7, соединенную с отжимным шнековым аппаратом 6. Из дробилки ПВС, содержащий 50—60% летучих, шнековым транспортером 8 направляется в бункер 9, затем поступает в сушильный агрегат 10, состоящий из двух вакуум-гребковых сушилок непрерывного действия. Выходящий из второй сушилки ПВС, содержащий 3—6% летучих, через выгрузочный наклонный шнек пневмотранспортом передается на брикетирование или в производство волокна виолол.

Пары метанола и метилацетата из первого сушильного агрегата 10 конденсируются в холодильнике 11 и направляются на регенерацию.

Маточный раствор поступает в турбоциркуляционный фильтр 12. Сгущенная пульпа ПВС центробежным насосом возвращается через дробилку на отжимной шнековый аппарат 6, фильтрат поступает в приемник 13, а затем на регенерацию метанола. Извлеченный поливиниловый спирт сушат в су-

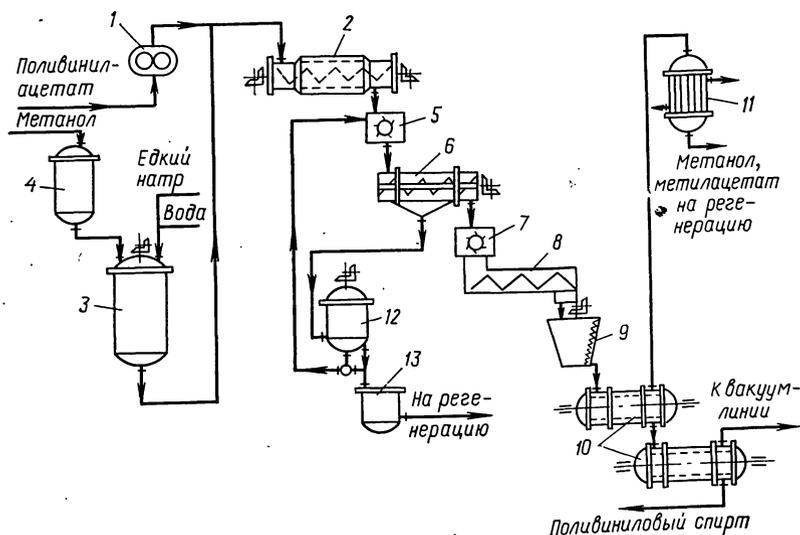


Рис. XXIII.2. Схема процесса производства поливинилового спирта непрерывным способом:

1 — шестеренчатый насос; 2 — двухшнековый аппарат для омыления; 3 — смеситель; 4 — емкость; 5, 7 — дробилки ножевого типа; 6 — шнековый отжимной аппарат; 8 — шнековый транспортер; 9 — бункер с планетарной мешалкой; 10 — сушильный агрегат из двух вакуум-сушилок; 11 — холодильник; 12 — турбоциркуляционный фильтр; 13 — приемник фильтрата.

шилке периодического действия. Количество ПВС, извлеченного из маточного раствора, составляет 0,005 кг/кг. Полимер используется для изготовления клеев.

Регенерацию метанола и уксусной кислоты из метанольных отходов производят на многоколонном ректификационном агрегате непрерывного действия с гидролизом выделенной метилацетатной фракции на ионообменных смолах.

Свойства и применение поливинилового спирта

Поливиниловый спирт (ПВС) в твердом состоянии представляет собой в зависимости от условий омыления и содержания ацетатных групп порошкообразное или хлопьевидное вещество от белого до кремового цвета. Чистый ПВС не имеет вкуса и запаха и физиологически безвреден.

Показатели основных свойств ПВС приведены ниже:

Плотность, кг/м ³	1200—1300
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	98,1—137,2
при статическом изгибе	58,9—63,8
Относительное удлинение при разрыве, %	3—5
Модуль упругости при изгибе, МПа	5300
Теплостойкость по Вика, °С	150—160
Температура стеклования, °С	85
Растворимость в горячей воде, %	99

Поливиниловый спирт является кристаллическим полимером. В аморфном состоянии получить его не представляется возможным.

Поливиниловый спирт при нагревании в обычных условиях размягчается, но не плавится. При нагревании до 200 °С происходит разложение полимера, которое сопровождается потерей растворимости в воде. Одновременно протекает дегидратация поливинилового спирта, сопровождающаяся внутримолекулярной или межмолекулярной этерификацией. Образующиеся предельные соединения легко окисляются под действием кислорода воздуха с получением пероксидов. Возможно также структурирование полимера. Дегидратация ПВС ускоряется в присутствии следов кислот и щелочей. С увеличением степени дегидратации повышается жесткость и хрупкость ПВС. Частичное сшивание цепей и циклизация приводят к уменьшению или к полной потере растворимости.

Растворимость ПВС зависит от содержания ацетатных групп. При 5—10%-ном содержании ацетатных групп ПВС хорошо растворяется в воде.

Поливиниловый спирт вступает в реакцию этерификации с образованием простых и сложных эфиров, а также в реакцию конденсации с альдегидами с образованием поливинилацеталей. Поливиниловый спирт стоек к действию масел и жиров, углеводов и большинства органических растворителей.

Поливиниловый спирт применяется, как правило, в пластифицированном виде. Из него изготавливают коже- и каучукопо-

добные изделия, бензостойкие шланги, прокладки, пленки, волокна, клеи и другие материалы.

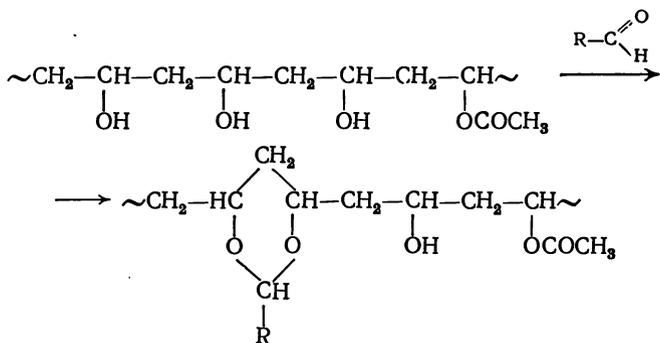
Ввиду биологической безвредности поливиниловый спирт используется в медицине для изготовления различных приборов и аппаратов, для оболочек лекарств и т. д.

Поливиниловый спирт применяется в качестве стабилизатора в процессах суспензионной полимеризации.

Из него вырабатывают синтетическое волокно вилол. Он широко применяется для изготовления рыболовных сетей, шнуров, для производства текстильных тканей и других изделий. Поливиниловый спирт в больших количествах используется для производства поливинилацеталей.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ

Поливинилацетали являются важнейшими производными поливинилового спирта, имеющими большое техническое значение. Их получают методом полимераналогичных превращений конденсацией поливинилового спирта с карбонильными соединениями, главным образом с альдегидами (формальдегидом, ацетальдегидом и масляным альдегидом):



Реакция ацеталирования протекает при нагревании и перемешивании реакционной среды в присутствии минеральных кислот или хлорида алюминия, олова и др.

При ацеталировании поливинилового спирта часть гидроксильных групп (15—20%) не вступает в реакцию, следовательно, степень ацеталирования ПВС составляет не более 80—85%. Поэтому поливинилацетали, по существу, являются сополимерами, содержащими три (иногда и более) типа функциональных групп.

Свойства поливинилацеталей зависят от молекулярной массы поливинилового спирта (или исходного поливинилацетата), степени полидисперсности полимера, от соотношения гидроксильных и ацетатных групп в поливиниловоом спирте, от соотношения гидроксильных и ацетальных групп в поливинилацетале.

Наибольшее промышленное значение имеют продукты кон-

вводят серную кислоту (2—3%) и немного воды, после чего загружают формальдегид в виде формалина или параформа (1 моль на 1 моль ПВС). Процесс проводят при 60—75 °С. Затем в реакционную смесь постепенно добавляют воду, доводя концентрацию уксусной кислоты до 50%. Поливинилформаль осаждается в виде мелкого порошка. По окончании ацеталирования полимер выделяют и сушат до содержания летучих не более 3%.

По двухстадийному способу сначала в реактор загружают приготовленный 4—10%-ный водный раствор поливинилового спирта, затем вводят катализатор — 0,05—0,25% соляной кислоты или 35—70% (в пересчете на поливиниловый спирт) нефтяных сульфокислот (контакт Петрова). Реакционную смесь нагревают при перемешивании до 65—70 °С в присутствии соляной кислоты и до 90—95 °С в присутствии нефтяных сульфокислот.

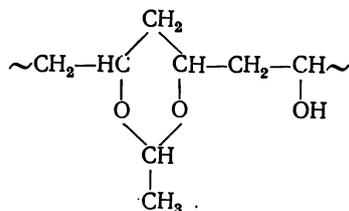
Поливинилформаль представляет собой белый порошок плотностью 1240 кг/м³. Его теплостойкость по Мартенсу 90—95 °С, по Вика 115—120 °С. Обычно степень ацеталирования поливинилформалья составляет 68—72%.

Он растворяется в ограниченном числе растворителей: в муравьиной и уксусной кислотах, диоксане, пиридине, фенолах, фурфуроле, в хлорированных углеводородах.

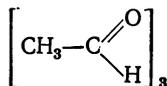
Поливинилформаль применяется для получения электроизоляционных лаков, клеев, эмалей и пенопластов.

Поливинилэтилаль

Поливинилэтилаль



получают из поливинилацетата по одностадийному (гомогенному) способу. Поливинилацетат применяют в смеси с бутилацетатом и бутанолом, ацеталирование осуществляют паральдегидом, так как ацетальдегид имеет низкую температуру кипения. Паральдегид представляет собой жидкость с т. кип. 124 °С:



и получается из ацетальдегида тримеризацией его в присутствии серной кислоты.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в реактор (в масс. ч.):

Поливинилацетат	100	Паральдегид	33
Бутилацетат	110	Серная кислота, конц.	13,6
Бутанол	75	Вода дистиллированная	11,6

Процесс проводят при 50 °С. По окончании процесса реакционную массу нейтрализуют аммиаком, отгоняют с водяным паром летучие продукты и направляют их на ректификацию. Полимер промывают водой для удаления солей и сушат.

При гомогенном способе поливинилацеталь обычно выделяют осаждением полимера водой. Для получения порошкообразного полимера реакционный раствор иногда разбавляют растворителем до 10—15% -ной концентрации и подают тонкой струей в большой избыток воды. При этом поливинилацеталь выпадает в осадок в виде хлопьев или мелких зерен, его фильтруют и промывают. Далее полимер отжимают на центрифуге и сушат.

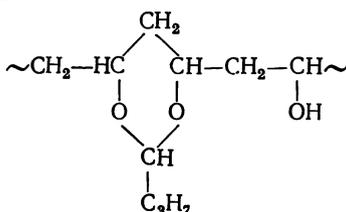
Поливинилэтилаль можно получить также из поливинилового спирта. Процесс проводят в присутствии катализатора (соляной или серной кислоты) при 50 °С. Полученный поливинилэтилаль отжимают на центрифуге, промывают, стабилизируют и сушат. Маточный раствор и промывные воды направляют на рекуперацию и очистку.

Поливинилэтилаль представляет собой порошок белого цвета, плотностью 1240 кг/м³. Его теплостойкость по Мартенсу 90—95 °С, по Вика 115—120 °С. Поливинилэтилаль обладает хорошей эластичностью. Его макромолекулы содержат 78—83% ацетальных, 14—19% гидроксильных и до 2% ацетатных групп. Поливинилэтилаль хорошо растворяется в спиртах, сложных эфирах, кетонах и хлорированных углеводородах, совмещается с нитратом целлюлозы и некоторыми алкидными и фенолоформальдегидными олигомерами.

Поливинилэтилаль применяется главным образом для получения лаков. Пленки и покрытия из поливинилэтиля имеют хорошую стойкость к истиранию и атмосферным воздействиям. Пресс-композиции из поливинилэтиля с добавками пластификаторов (трикрезилфосфат, дибутилфталат и др.) и наполнителей применяют для изготовления грампластинок и других изделий.

Поливинилбутираль

Поливинилбутираль



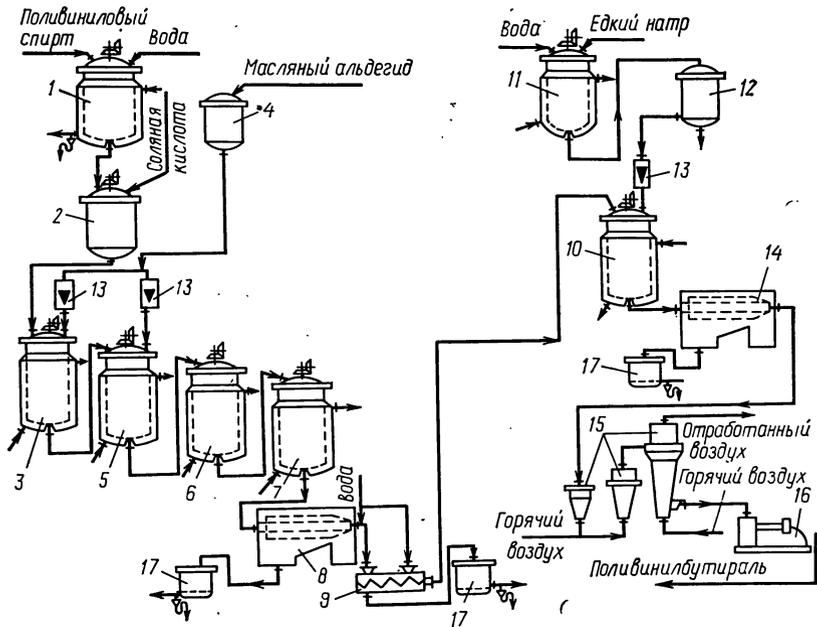


Рис. XXIII.3. Схема процесса производства поливинилбутираля непрерывным способом:

1 — растворитель; 2 — смеситель; 3, 5, 6 — реакторы-ацетиляторы; 4 — емкость; 7 — приемник суспензии; 8, 14 — centrifуги НОГШ; 9 — шнековый промыватель; 10 — аппарат для стабилизации поливинилбутираля; 11 — растворитель; 12 — отстойник; 13 — ротаметры; 15 — сушилка аэрофонтанная; 16 — автомат для расфасовки; 17 — ловушка.

получают конденсацией поливинилового спирта с масляным альдегидом. Схема получения поливинилбутираля непрерывным способом (двухваннный метод) приведена на рис. XXIII.3. Технологический процесс состоит из стадий растворения поливинилового спирта*, ацеталирования ПВС, отжима, промывки ПВБ, стабилизации ПВБ, удаления из ПВБ влаги (центрифугированием и сушкой), расфасовки ПВБ.

В аппарат 1 при перемешивании загружают поливиниловый спирт и воду и содержимое аппарата нагревают при 50—60 °С в течение 5—6 ч при модуле ванны 1 : 10. Полученный раствор ПВС охлаждают и подают в емкость-смеситель 2, в котором он смешивается с соляной кислотой.

Ацеталирование ПВС осуществляется в каскаде эмалированных аппаратов 3, 5, 6, снабженных мешалками и рубашками. В ацетилятор 3 непрерывно поступают раствор ПВС и масляный альдегид из емкости 4.

Суспензия низкозамещенного полимера поступает самотеком в ацетилятор 5, в который подается дополнительное количество масляного альдегида. В ацетиляторе 6 процесс ацеталирования заканчивается.

* В промышленности ПВС обычно растворяют в воде сразу после омыления поливинилацетата и отгонки метанола.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в ацетальторы (в масс. ч.):

Поливиниловый спирт	100
Вода деминерализованная	925
Масляный альдегид	60
Соляная кислота, 37%-ная	15

Температура ацетальторы повышается ступенчато с 11—13 °С в первом ацетальторе до 30—35 °С — в третьем.

Водная суспензия поливинилбутирала далее перетекает в промежуточную емкость 7, откуда — на отжим в центрифугу 8. Промывка продукта производится в шнековом промывателе 9 деминерализованной водой при модуле ванны 1 : 20—30. Транспортирование суспензии осуществляется водой. Промытый поливинилбутираль поступает в стабилизатор 10, в который через ротаметр 13 из отстойника 12 подается 3%-ный водный раствор щелочи. Общее содержание щелочи в аппарате 0,025%.

Температура стабилизации 45—50 °С. Стабилизированный поливинилбутираль поступает в центрифугу 14, откуда в аэрофонтанную сушилку 15. Высушенный до 2%-ной влажности готовый продукт поступает на расфасовку в аппарат 16.

Поливинилбутираль представляет собой аморфный порошок белого цвета с содержанием около 78% бутиральных и 2% ацетатных групп. Он обладает хорошими адгезионными свойствами.

Показатели основных физико-механических свойств поливинилбутирала приведены ниже:

Плотность, кг/м ³	1120
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	44,2—49,0
при статическом изгибе	78,5—98,1
Относительное удлинение при разрыве, %	15—25
Модуль упругости при изгибе, МПа	1960—2160
Ударная вязкость, кДж/м ²	60—100
Теплостойкость, °С	
по Вика	72—76
по Мартенсу	50—55
Температура стеклования, °С	57
Водопоглощение при 20 °С за 24 ч, %	0,5—0,6

Поливинилбутираль выпускают в непластифицированном и пластифицированном виде. Гибкий (пластифицированный) поливинилбутираль содержит 16—18% пластификатора. В качестве пластификаторов применяют дибутил- и диоктилфталаты, трикрезилфосфат, дибутилсебацат и др.

Поливинилбутираль хорошо растворяется в спиртах, органических растворителях, и в хлорированных углеводородах. Наличие в полимере некоторого количества гидроксильных групп повышает растворимость поливинилбутирала в спиртах и увеличивает его сродство к воде.

В качестве разбавителей растворов поливинилбутирала применяют бензол, толуол и метилацетат.

Поливинилбутираль хорошо совмещается с феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами. Незначительные добавки поливинилбутирала к фенолоформальдегидно-

му олигомеру улучшают его адгезионные свойства (клей БФ).

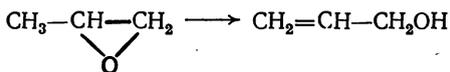
Поливинилбутираль обладает хорошей стойкостью к истиранию, высокой атмосферостойкостью, стойкостью к действию солнечного света, кислорода и озона. Он имеет достаточную термостойкость — разлагается при нагревании до 160 °С и выше. Кислород воздуха способствует образованию гидропероксидов, выделению масляного альдегида и структурированию.

Пленки из поливинилбутираля обладают высокой прозрачностью и светостойкостью. Они применяются для склеивания силикатных и органических стекол в производстве многослойного безосколочного стекла «триплекс».

Поливинилбутираль применяется для покрытия ткани, предназначенной для изготовления плащей, одежды, мешков и других изделий, а также для грунтовочных покрытий по металлу, для изготовления лаков и различных клеящих материалов.

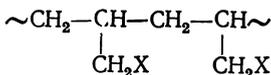
ПОЛИАЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ И ЕГО ЭФИРЫ

Полимеры аллилового спирта начали выпускать в промышленном масштабе в 1945—1946 гг., после того как был разработан синтез аллилового спирта из пропилена. Синтез осуществляют пропусканием паров пропиленоксида над катализатором — фосфатом лития:



Аллиловый спирт представляет собой жидкость с острым запахом, плотностью 850 кг/м³ и т. кип. 96,7 °С. Он обладает высокой реакционной способностью, причем реагирует и как спирт, и как олефин.

Полимеры аллиловых соединений



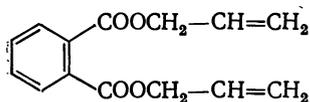
получают полимеризацией аллилового спирта и его производных.

Скорость полимеризации и молекулярная масса полимера зависят от природы заместителя, связанного с аллильной группой. В случае X=Cl, OH, OCH₃ и т. п. получение высокомолекулярных соединений связано с большими трудностями.

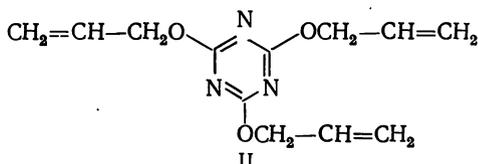
Низкомолекулярный полиаллиловый спирт получают полимеризацией аллилового спирта в присутствии большого количества пероксида бензоила. Такой полиаллиловый спирт имеет густую вязкую консистенцию и растворим в воде. Полимер может образовывать полиацетали с альдегидами, полимерные сложные эфиры с кислотами, полимерные простые эфиры со спиртами. Во всех случаях получают низкомолекулярные масляобразные продукты. Полиаллиловый спирт с молекулярной

массой 15 900 получен восстановлением поли-*n*-бутилакрилата литийалюминийгидридом в сухом тетрагидрофуране. Радиационной полимеризацией путем облучения аллилового спирта γ -лучами синтезирован полимер со степенью полимеризации 370. Можно также получать полимеры со степенью полимеризации от 1000 до 10 000. Такие полимеры термопластичны, термостойки, при нагревании прессуются в пленки и легко образуют нити из расплава.

Техническое значение имеют эфиры аллилового спирта — диаллилфталат (I), триаллилцианурат (II) и др.



I



II

Диаллиловые эфиры двухосновных кислот получают взаимодействием аллилового спирта с двухосновными кислотами или с их хлорангидридами, а также действием аллилхлорида или аллилбромиды на соли двухосновных кислот. Диаллиловые эфиры полимеризуются в присутствии пероксидных инициаторов, например пероксида бензоила, при постепенном нагревании от 70 до 120 °С. Полученные продукты представляют собой твердые стеклообразные полимеры пространственного строения, обладающие высокими теплостойкостью и поверхностной твердостью.

Наибольший интерес представляет политриаллилцианурат, получаемый полимеризацией триаллилового эфира циануровой кислоты в присутствии радикальных инициаторов. Триаллилцианурат используют и для сополимеризации, главным образом, в сочетании с ненасыщенными олигоэфирами. Эти композиции применяют как связующие для стеклопластиков; они обладают хорошими диэлектрическими свойствами при высоких температурах и сохраняют их при длительной эксплуатации.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СПИРТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Метанол, формалин и ацетальдегид, применяемые в производстве поливинилового спирта и поливинилацеталей, являются легко воспламеняющимися жидкостями, пары которых в смеси с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения метанола от 6,0 до 34,7% (об.), ацетальдегида — от 4 до 55% (об.). Пары метанола легко воспламеняются от источника огня при 13 °С, а при 464 °С самовоспламеняются. Метанол представляет собой ядовитую жидкость; отравление ею может происходить при вдыхании паров,

всасывании через кожу, и в особенности при приеме внутрь. Небольшие количества метанола (0,010—0,015 кг), принятые внутрь, вызывают тяжелые отравления, приводящие к слепоте или смерти. Предельно допустимая концентрация в воздухе 50×10^{-6} кг/м³.

Альдегиды вызывают сильное раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей. Дымящая соляная кислота вызывает отравление. Предельно допустимая концентрация соляной кислоты в воздухе 10^{-6} кг/м³.

Ацетилен, пропиленоксид, спирты, катализаторы и мономеры, применяемые при получении полимеров аллилового спирта и его эфиров, легко воспламеняются, образуя с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому аппаратура, в которой возможно выделение вредных веществ, должна быть герметична. Вредные и опасные продукты в жидком виде следует транспортировать в герметичной таре.

Вентиляционные выбросы и сточные воды подлежат очистке на специальных установках.

ЛИТЕРАТУРА

- Голдинг Б. Химия и технология полимерных материалов. Пер. с англ./Под ред. Н. Т. Романченко. М., Издательство, 1963. 666 с.
- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1976. 108 с.
- Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. Изд. 3-е. М., Химия, 1971. 615 с.
- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 366 с.

Глава XXIV.

ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Эфиры целлюлозы представляют собой химически модифицированные природные полимеры. Целлюлоза является составной частью волокнистых материалов (древесины, хлопка, конопли, льна) и принадлежит к наиболее распространенным природным полимерам с линейным строением макромолекул.

Элементарное звено целлюлозы содержит три гидроксильные группы спиртового характера и может образовывать алкоголяты, простые и сложные эфиры. Эфиры целлюлозы в отличие от самой целлюлозы растворяются в ряде органических растворителей, плавятся и легко перерабатываются в изделия всеми методами, применяемыми для термопластичных полимерных материалов. Поэтому они нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

Краткий исторический очерк

Пластические массы на основе эфиров целлюлозы являются важными природными полимерами. Еще в 1832 г. взаимодействием целлюлозы с концентрированной азотной кислотой были получены нитраты целлюлозы. Первый пластик на основе нитратов целлюлозы — целлулоид — известен с 1867 г.

Производство других эфиров целлюлозы, в частности ацетатов целлюлозы, было освоено значительно позже; в 30-х годах нашего столетия масштабы производства ацетатов целлюлозы достигли уровня производства нитратов целлюлозы.

В Советском Союзе производство нитроцеллюлозных пластмасс началось с конца 20-х годов. В 30-х годах были созданы крупные производства ацетата целлюлозы и простых эфиров целлюлозы (этил- и бензилцеллюлозы), а также пластмасс (этролов) на их основе.

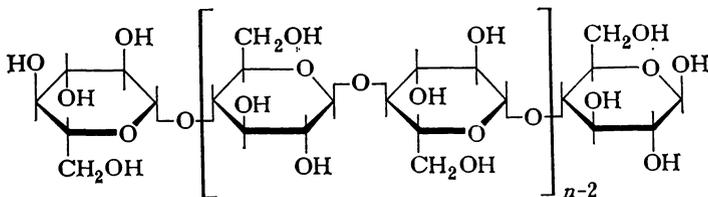
Вследствие бурного развития производства синтетических полимеров выпуск эфиров целлюлозы для получения пластических масс постепенно сокращался. Производство целлулоида — весьма горючего материала — в настоящее время очень ограничено; нитроцеллюлозный этрол еще находит применение в производстве изделий для автомобильной и автотракторной промышленности вследствие доступности и низкой стоимости исходного сырья — коллоксилина. В то же время производство ацетата целлюлозы для получения искусственного волокна и пленок, в частности для кино- и фотопромышленности, продолжает неуклонно увеличиваться. Для этих целей ацетат целлюлозы зарекомендовал себя как полимерный материал, вполне соответствующий современным требованиям.

Производство простых эфиров целлюлозы и пластмасс на их основе продолжает развиваться. В ближайшее время предусмотрено значительное увеличение выпуска простых эфиров целлюлозы: этилцеллюлозы, метилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и др.

Исходное сырье для получения эфиров целлюлозы

Исходным сырьем для получения эфиров целлюлозы являются целлюлоза, кислоты, ангидриды кислот, галогеналкилы, диметилсульфат, органические растворители (бензол, метилхлорид и др.).

Целлюлоза представляет собой линейный стереорегулярный полисахарид. Гидроксильные группы элементарного звена целлюлозы находятся у второго, третьего и шестого углеродных атомов. Элементарные звенья построены из ангидридов D-глюкопиранозы и соединены между собой β-глюкозидной связью:



Молекулярная масса целлюлозы колеблется в пределах от десятков тысяч до нескольких миллионов.

Целлюлоза обладает ценными физико-механическими свойствами. Это белое волокнистое вещество без запаха и вкуса, плотностью около 1500 кг/м³, нерастворимое в воде, спиртах, кетонах, сложных эфирах и других органических растворителях. При длительном выдерживании в воде целлюлоза набухает. Растворяется в медноаммиачном растворе (реактив Швейцера), в концентрированных растворах четвертичных аммониевых оснований, в концентрированной фосфорной и фтористоводородной кислотах.

Химические свойства целлюлозы определяются тремя гидроксильными группами, входящими в ее элементарное звено, и характером связи между элементарными звеньями.

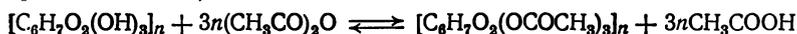
В промышленности целлюлозу получают в основном из хлопка и древесины. Получение целлюлозы из древесины осуществляют сульфитным и сульфатным способами.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сложные эфиры целлюлозы являются ацилпроизводными целлюлозы, получаемыми этерификацией целлюлозы минеральными кислотами или ангидридами органических кислот. Наибольшее техническое значение имеют ацетаты, ацетобутират и ацетопропионат целлюлозы.

Ацетаты целлюлозы

Ацетаты целлюлозы получают этерификацией целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии катализатора (серной или хлорной кислоты):



При этом получается трехзамещенный эфир целлюлозы. Теоретическое количество связанной уксусной кислоты в триацетате целлюлозы равно 62,5%.

Для получения эфиров с меньшей степенью замещения триацетат подвергают гидролизу в присутствии серной или азотной кислоты:



В производственных условиях ацетилирование проводят при 40—50 °С. Повышение температуры вызывает деструкцию ацетата целлюлозы, а понижение — сильно замедляет процесс. На скорость процесса ацетилирования и свойства ацетатов целлюлозы влияют также свойства исходной целлюлозы, количество катализатора и модуль ванны.

Для повышения реакционной способности целлюлозы ее подвергают набуханию в органических и неорганических кислотах или в щелочах (активируют). Для активации используют ледяную уксусную кислоту. При этом происходит разрыхление надмолекулярной структуры и частичное разрушение водородных связей.

Производство ацетатов целлюлозы

В промышленности ацетаты целлюлозы получают гомогенным и гетерогенным способами.

При гомогенном способе ацетилирующая смесь растворяет образующийся ацетат целлюлозы, который затем осаждают из раствора. Растворителем служит уксусная кислота. На практике уксусную кислоту частично заменяют другими растворителями (обычно метилхлоридом), поскольку она довольно дорога, трудно регенерируется, и триацетаты целлюлозы в среде уксусной кислоты желатинизируются. Этот метод применяют преимущественно для получения ацетонорастворимого ацетата целлюлозы (вторичный ацетат, диацетат), содержащего 50—56% связанной уксусной кислоты.

При гетерогенном способе ацетилирующая смесь содержит разбавитель (бензол), не растворяющий ацетат целлюлозы. Катализатором служит хлорная кислота. Для улучшения растворимости триацетата целлюлозы используют и серную кислоту, которая вызывает его частичную деструкцию. Полученный триацетат целлюлозы выделяют из смеси простым фильтрованием, что значительно упрощает технологический процесс. При этом сохраняется волокнистая структура исходной целлюлозы. Этот способ применяют для получения триацетата целлюлозы, содержащего 59,5—61,5% связанной уксусной кислоты. Частичный гидролиз азотной кислотой дает возможность получить ацетат целлюлозы с 58—59%-ным содержанием ацетатных групп.

Гомогенный способ

Технологический процесс получения диацетата целлюлозы гомогенным способом состоит из стадий активации целлюлозы, ацетилирования, частичного омыления триацетата целлюлозы, осаждения диацетата целлюлозы, измельчения, промывки, стабилизации, центрифугирования и сушки готового продукта.

Процесс может быть осуществлен как по периодической, так и по непрерывной схемам.

По периодической схеме (рис. XXIV.1) предварительно разрыхленную хлопковую целлюлозу подают в активатор 1, представляющий собой горизонтальный цилиндрический или корытообразный аппарат с мешалкой и паровой рубашкой. В активаторе при энергичном перемешивании целлюлоза обрабатывается ледяной уксусной кислотой (40—50% от массы сухой целлюлозы) при 90—100°C в течение 20—30 мин. Активированная целлюлоза с помощью пневмотранспорта через циклон передается в ацетилятор 2, который представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат из бронзы или нержавеющей стали, снабженный паровой рубашкой и мешалкой. Ацетилирующая смесь, состоящая из уксусного ангидрида, серной кислоты и метилхлорида, подается из аппарата 3.

Соотношение компонентов в ацетилирующей смеси зависит от назначения ацетата целлюлозы.

В ацетилятор сначала подают уксусный ангидрид для связывания воды, содержащейся в целлюлозе (и в уксусной кислоте). Реакция этерификации носит экзотермический характер, поэтому ацетилирующую смесь подают в три приема, постепенно увеличивая содержание уксусного ангидрида от 10

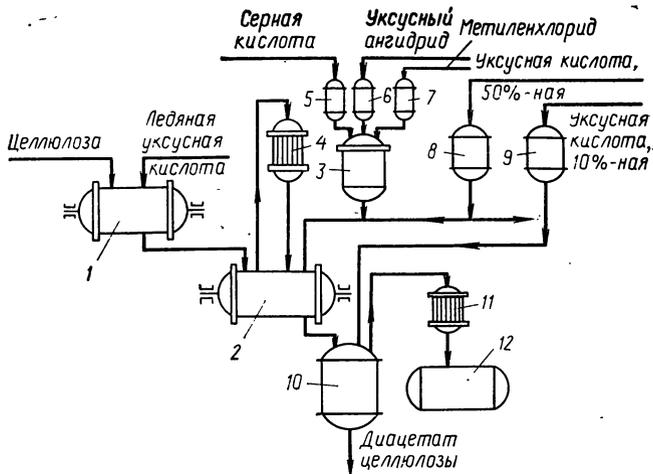


Рис. XXIV.1. Схема процесса производства диацетата целлюлозы периодическим гомогенным способом:

1 — активатор; 2 — ацетилятор; 3 — аппарат для приготовления ацетилирующей смеси; 4, 11 — холодильники; 5, 6, 7, 8, 9 — мерники; 10 — осадитель; 12 — приемник.

до 27%. Температура ацетилирования должна поддерживаться в пределах $35 \pm 2^\circ\text{C}$; после введения второй порции ацетилирующей смеси допускается повышение температуры до $40-42^\circ\text{C}$. С третьей порцией вводится наибольшее количество серной кислоты для регулирования скорости процесса этерификации и обеспечения нормального теплосъема. Теплота реакции отводится не только путем подачи холодной воды (или рассола) в рубашку аппарата, но и за счет частичного испарения метиленхлорида, пары которого конденсируются в холодильнике 4.

Процесс ацетилирования контролируют по вязкости продукта и его растворимости в уксусной кислоте.

Режим процесса ацетилирования:

Температура, $^\circ\text{C}$	40—45
Давление, кПа	123
Модуль ванны	1:8
Количество серной кислоты (к массе сухой целлюлозы), %	0,8—1
Продолжительность, ч	8—10

По окончании процесса в ацетилятор из мерника 8 подают 50%-ную уксусную кислоту до 15—20%-ного содержания воды в реакционной массе. Затем вводят новую порцию серной кислоты (до 7% от массы целлюлозы). При добавлении этой порции начинается гидролиз триацетата целлюлозы.

Процесс гидролиза проводят в две стадии: в ацетиляторе и в осадителе:

Режим гидролиза в ацетиляторе:

Температура, $^\circ\text{C}$	57—58
Давление, кПа	123
Продолжительность, ч	3

По истечении указанного времени в ацетилятор вводят следующую порцию 50%-ной уксусной кислоты из мерника 8, снижают температуру (до $45-50^\circ\text{C}$) и сироп сливают в осадитель 10, снабженный мешалкой, рубашкой, холодильником 11 и приемником 12. В осадителе сироп подогревают до $55-56^\circ\text{C}$ для завершения процесса гидролиза.

Содержимое осадителя нейтрализуют раствором ацетата натрия и повышают температуру до 80—85 °С для полного удаления метилхлорида. Пары метилхлорида конденсируются в холодильнике 11 и поступают в приемник 12.

После отгонки метилхлорида диацетат целлюлозы осаждают 10%-ным раствором уксусной кислоты, подаваемым из мерника 9. Осаждение продолжается 10—12 ч.

Диацетат целлюлозы в виде пористых частиц различного размера вместе с маточником самотеком поступает сначала в мельницу предварительного измельчения, а затем в мельницу окончательного помола и в промыватель, в котором обрабатывается последовательно 4%-ной уксусной кислотой и водой.

Затем продукт отжимают на центрифуге (до влажности 50—60%) и высушивают на ленточной сушилке до содержания влаги не более 3%.

Метилхлорид подвергается регенерации через каждые 24 ч.

Непрерывный гомогенный способ получения диацетата целлюлозы в среде уксусной кислоты состоит из стадий диспергирования, активации и ацетилирования целлюлозы, гидролиза, осаждения, промывки и сушки диацетата целлюлозы.

Для получения 2—2,5%-ной суспензии в 80%-ной уксусной кислоте в аппаратах периодического действия хлопковую целлюлозу диспергируют.

Из приемника суспензия целлюлозы непрерывно поступает в активатор (рис. XXIV.2), а затем в сборник пульпы 2 и на фильтровальный агрегат 3, в котором 80%-ная уксусная кислота вытесняется ледяной уксусной кислотой.

Активированная целлюлоза отжимается от избытка кислоты на валковом прессе 4 и поступает в ацетилятор 5. Ацетилятор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат с полым прерывистым шнеком или смеси-

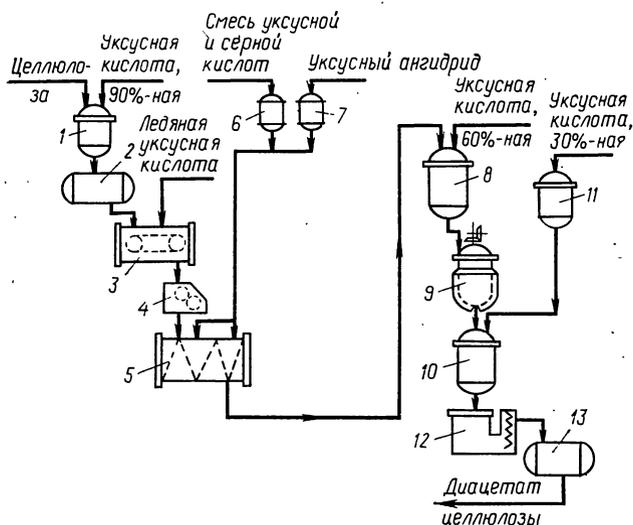


Рис. XXIV.2. Схема процесса производства диацетата целлюлозы непрерывным гомогенным способом:

1 — активатор; 2 — сборник пульпы; 3 — фильтр ленточный; 4 — отжимные валки; 5 — ацетилятор; 6, 7, 11 — мерники; 8 — разбавитель; 9 — гидролизер; 10 — нейтрализатор; 12 — осадитель; 13 — аппарат для вызревания.

тельными зубьями. Шнек совершает одновременно возвратное и возвратно-поступательное движение, за счет чего происходит перемешивание и передвижение ацелированной целлюлозы к выходу из аппарата. Снаружи корпус снабжен рубашкой, разделенной на четыре зоны, что позволяет регулировать температуру реакции.

В первую зону ацелилятора 5 из мерника 6 подается смесь уксусной и серной кислот (1,5%-ный раствор серной кислоты в уксусной кислоте). Во вторую зону из мерника 7 подается уксусный ангидрид. Температура постепенно повышается с 25 до 65 °С, избыточное тепло снимается холодной водой через стенки аппарата и шнека.

Гомогенный раствор триацетата целлюлозы из последней зоны подается в аппарат 8 для разбавления 60%-ной уксусной кислотой. Далее раствор триацетата целлюлозы насосом перекачивается в гидролизеры 9. За 6—7 ч при температуре 60—70 °С сироп последовательно проходит каскад гидролизеров, которые представляют собой цилиндрические вертикальные аппараты с мешалкой. По достижении заданного содержания связанной уксусной кислоты сироп насосом подается в аппарат 10, где его разбавляют 30%-ной уксусной кислотой из мерника 11 и нейтрализуют раствором ацетата натрия.

После нейтрализации сироп поступает в осадитель 12 для осаждения диацетата целлюлозы 14—16%-ной уксусной кислотой. В аппарате 13 происходит окончательное осаждение («вызревание») диацетата целлюлозы, который затем промывают, отжимают и сушат.

Более перспективным является полунепрерывный гомогенный способ ацелирования целлюлозы.

Гетерогенный способ

Технологический процесс получения триацетата целлюлозы гетерогенным периодическим способом (рис. XXIV.3) включает те же стадии, что и гомогенный способ, за исключением стадии осаждения.

Процесс осуществляют в одном аппарате — ацелиляторе, представляющем собой горизонтальную центрифугу емкостью 5 м³ из специальной кислотоупорной стали с полым валом. Внутри корпуса аппарата вокруг горизонтальной оси вращается перфорированный барабан (частота вращения от 12 до 375 об/мин). Активация и ацелирование протекают при малых частотах вращения барабана, отжим — при больших.

Подготовка сырья заключается в разрыхлении хлопковой целлюлозы и приготовлении ацелирующей смеси, уксусной кислоты и раствора ацетата натрия.

Активацию целлюлозы проводят ледяной уксусной кислотой, содержащей 14% уксусного ангидрида; кислота подается в ацелилятор из емкости 2.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в ацелилятор (в кг):

Хлопковая целлюлоза	325
Уксусная кислота	4200
Уксусный ангидрид	710

Активация происходит при 45—48 °С в течение 1 ч. Частота вращения барабана 14—18 об/мин. Температура поддерживается постоянной путем циркуляции уксусной кислоты через теплообменник 3. По окончании процесса активации частоту вращения барабана увеличивают до 350—375 об/мин для удаления уксусной кислоты и доведения модуля ванны до 1:1. Уксусную кислоту возвращают в емкость 2.

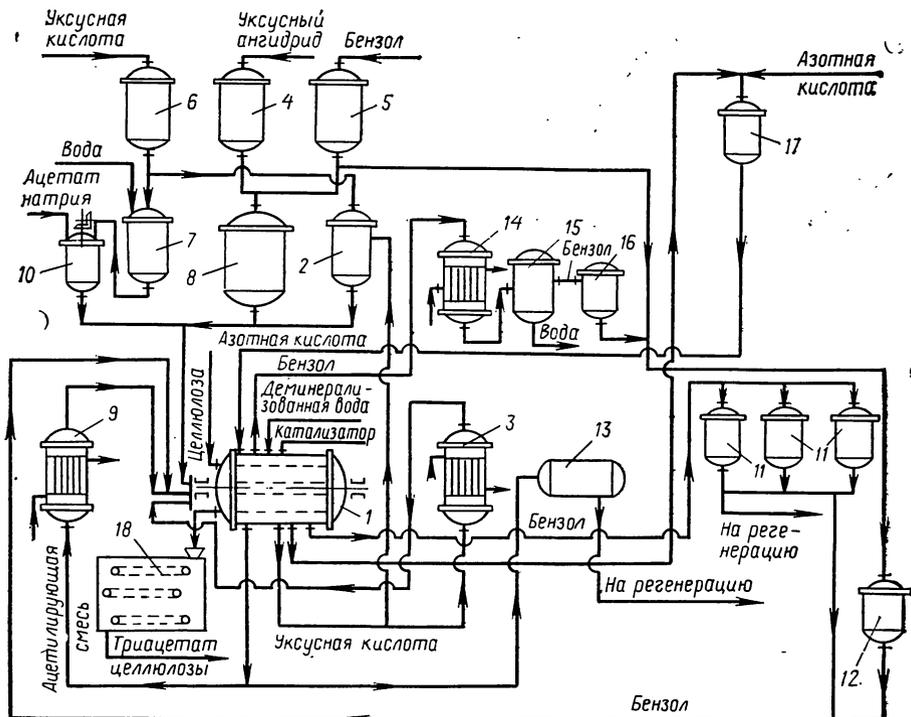


Рис. XXIV.3. Схема процесса производства триацетата целлюлозы периодическим гетерогенным способом:

1 — ацетилятор; 2, 6 — емкости ледяной уксусной кислоты; 3 — теплообменник для подогрева уксусной кислоты; 4 — емкость уксусного ангидрида; 5 — емкость разбавленной уксусной кислоты; 8 — смеситель для ацетилирующей смеси; 9 — холодильник ацетилирующей смеси; 10 — весовой мерник раствора ацетата натрия; 11, 13 — сборники отработанного бензола; 12 — сборник свежего бензола; 14 — холодильник для конденсации водно-бензольных паров; 15, 16 — отстойники; 17 — весовой мерник раствора азотной кислоты; 18 — ленточная сушилка.

После активации целлюлозы из емкостей 2 и 8 в аппарат вводят ацетилирующую смесь (3200 ± 5 кг) следующего состава (в %):

Уксусный ангидрид	62 \pm 2
Уксусная кислота	18,5 \pm 1
Бензол	19,5 \pm 1

Катализатором является хлорная кислота (0,7—0,8% от массы сухой целлюлозы), которая подается постепенно в циркулирующую смесь (в течение 50 мин). Температура смеси 36 ± 2 °C поддерживается в заданных пределах циркуляции через холодильник 9. Реакция протекает при вращающемся барабане, ее продолжительность 6—8 ч. В процессе ацетилирования вводится дополнительное количество бензола для предотвращения растворения образующегося триацетата целлюлозы. Процесс ацетилирования контролируют по вязкости продукта. По достижении требуемой вязкости из мерника 10 добавляют раствор ацетата натрия для связывания хлорной кислоты. Путем ступенчатого центрифугирования массу отжимают от ацетилирующей смеси, после чего противотоком промывают бензолом из сборников 11.

Первая промывка проводится отработанным бензолом с наибольшим содержанием уксусной кислоты, последняя — чистым бензолом из сборника 12

(всего четыре промывки). Продолжительность каждой промывки 1,0—1,5 ч. Отработанный бензол, содержащий 20% уксусной кислоты, передают в сборник 13, затем на регенерацию. Оставшийся на волокнах бензол отгоняют с водяным паром. Смесь паров бензола и воды конденсируется в холодильнике 14, бензол отделяют в отстойниках 15, 16 и снова используют для промывки.

Для окончательного удаления свободной уксусной кислоты проводят одну-две промывки водой при 20—30 °С в течение 30—40 мин (каждая промывка).

Для получения ацетонорастворимого ацетата целлюлозы проводят частичный гидролиз первичного триацетата целлюлозы 11—11,8%-ной азотной кислотой, поступающей из емкости 17, при 30—36 °С. Концентрация кислоты снижается примерно до 10%-ной за счет влажности волокон триацетата целлюлозы. Продолжительность гидролиза 4—6 ч.

Частично гидролизованый триацетат целлюлозы после отжима (от раствора азотной кислоты) промывают водой. Последнюю промывку проводят подщелоченной водой (рН 7—7,5). После промывки и отжима содержание влаги в продукте составляет 40—50%.

Триацетат целлюлозы сушат в ленточной сушилке 18 током воздуха при 120—135 °С до содержания влаги не более 3%.

Непрерывный гетерогенный процесс ацетилирования целлюлозы осуществляется по схеме, приведенной на рис. XXIV.4.

Разрыхленная хлопковая целлюлоза подается в аппарат 1 для активации, в котором она обрабатывается уксусной кислотой, затем через герметизирующее устройство 2 передается в аппарат 3 для ацетилирования. Полученный триацетат целлюлозы отжимается и через герметизирующее устройство 4

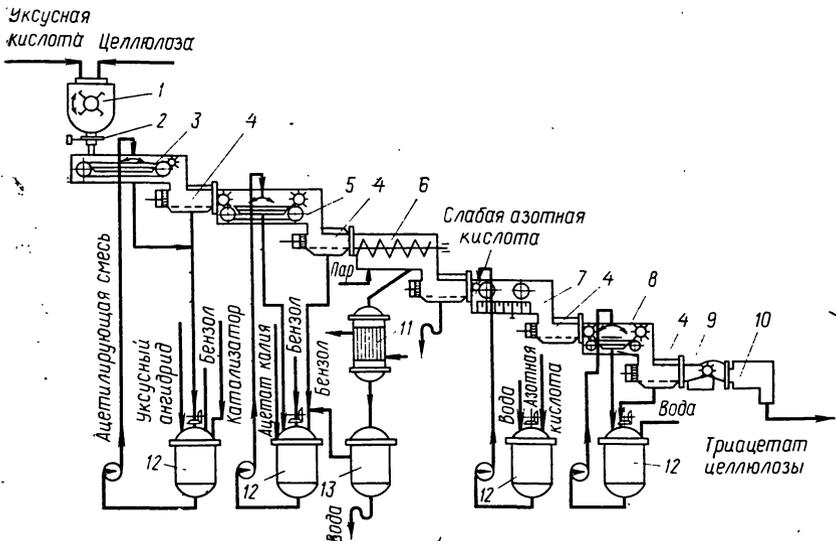


Рис. XXIV.4. Схема процесса производства триацетата целлюлозы непрерывным гетерогенным способом:

1 — аппарат для активации; 2, 4 — герметизирующие устройства; 3 — реактор ацетилирования; 5 — аппарат для бензольных промывок; 6 — аппарат для отгонки бензола; 7 — реактор частичного омыления; 8 — аппарат для водных промывок; 9 — разрыхляющее устройство; 10 — аппарат для сушки триацетата целлюлозы; 11 — холодильник; 12 — смеситель; 13 — отстойник.

поступает на бензольную промывку в аппарат 5, в котором происходит также и нейтрализация катализатора.

После отмывки триацетат целлюлозы через герметизирующее устройство поступает в аппарат 6 для отгонки бензола. Здесь он разрыхляется и перемешивается с горячей водой или острым паром. Влажный триацетат целлюлозы отжимается в герметизирующем устройстве и поступает в аппарат 7 для частичного омыления. Омыление осуществляется раствором азотной кислоты. Омыленный триацетат целлюлозы отжимают, промывают водой в аппарате 8, затем через разрыхляющее устройство 9 подают на сушку в аппарат 10.

Гетерогенный способ ацетилирования целлюлозы имеет ряд преимуществ по сравнению с гомогенным.

При гетерогенном способе сохраняется волокнистая структура целлюлозы, отпадает необходимость в стадии осаждения ацетата целлюлозы, значительно упрощается аппаратурное оформление процесса и регенерация компонентов из остатков ацетилирующей смеси.

Основные недостатки гетерогенного ацетилирования заключаются в следующем: затрудняется частичный гидролиз, а также отвод тепла, что делает невозможным применение высокопроизводительных аппаратов ацетилирования; из-за сложности механизации и автоматического управления процессом увеличивается его трудоемкость; в связи с применением бензола возрастает пожароопасность процесса; конечный продукт получается неоднородным.

Гомогенным способом можно получать ацетат целлюлозы любой степени замещения, поэтому он получил большее распространение в промышленности, чем гетерогенный.

Свойства и применение ацетатов целлюлозы

Триацетат целлюлозы представляет собой аморфный порошок белого или светло-желтого цвета с молекулярной массой около 40000. Т. пл. триацетата целлюлозы равна приблизительно 300 °С. Ацетонорастворимый ацетат целлюлозы не имеет ярко выраженной температуры плавления. Свойства ацетатов целлюлозы определяются главным образом содержанием связанной уксусной кислоты и степенью полимеризации.

Водные и спиртовые растворы щелочей и некоторые органические основания омыляют ацетаты целлюлозы; минеральные кислоты их разлагают.

Способность ацетатов целлюлозы растворяться в ряде органических растворителей обуславливает их широкое применение. Ацетаты целлюлозы, содержащие 60,0—61,9% связанной уксусной кислоты, растворяются в хлороформе, тетрачлорэтано, метилхлориде, муравьиной кислоте, феноле, анилине, пиридине и др. Ацетаты целлюлозы, содержащие 50—58% ацетатных групп, растворяются в ацетоне, метил- и этилацетате, ацетоуксусном эфире, циклогексаноне, в смесях многих растворителей, хорошо совмещаются с рядом пластификаторов.

Растворы ацетатов целлюлозы в ацетоне и других растворителях широко используются в технике для получения ацетатного волокна, пленок, лаков. Кинопленка из ацетата целлюлозы обладает хорошими свойствами, негорюча. Из ацетата целлюлозы получают также пластмассу — ацетилцеллюлозный этрол, который в отличие от нитроцеллюлозного этрола негорюч, легко перерабатывается в изделия методом литья под давлением, имеет красивый внешний вид, хорошо окрашивается.

СМЕШАННЫЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Из смешанных сложных эфиров целлюлозы наибольший интерес представляет ацетобутират и ацетопропионат целлюлозы.

Ацетобутират целлюлозы

Ацетобутират целлюлозы



представляет собой смешанный эфир целлюлозы, получаемый этерификацией целлюлозы смесью ангидридов уксусной и масляной кислот (или действием ангидрида масляной кислоты на целлюлозу, обработанную уксусной кислотой, или действием ангидрида уксусной кислоты на целлюлозу, обработанную масляной кислотой).

Ацетобутираты получают с различным соотношением связанной уксусной и масляной кислот.

Ацетобутират целлюлозы получают периодически гомогенным способом. Этерифицирующая смесь подается в три приема (в масс. ч.):

	1-я порция	2-я порция	3-я порция
Масляный ангидрид	175	175	50
Уксусный ангидрид	—	—	75
Метиленхлорид	275	100	100
Хлорная кислота	0,15	0,15	0,23

Более активный уксусный ангидрид вводят в последнюю очередь после того, как бутирация целлюлозы произойдет в значительной степени. После загрузки третьей порции температура медленно повышается с 5—8°C до 30—35°C. Общая продолжительность процесса этерификации 10—11 ч. Затем полученный сироп охлаждают до 20—25°C и обрабатывают 50%-ной уксусной кислотой. Ацетобутират целлюлозы осаждают разбавленной уксусной кислотой и холодной водой. Далее продукт промывают и сушат.

Изменяя соотношение масляного и уксусного ангидридов, а также технологические параметры этерификации, получают ацетобутират целлюлозы различных марок, предназначенных для производства пластмасс (этролов), пленок и лаков.

Ацетобутират целлюлозы представляет собой белый волокнистый или кусковой материал, растворимый в ацетоне, метил-

ацетате, хлорированных углеводородах и некоторых других растворителях.

Свойства ацетобутирата целлюлозы определяются содержанием связанных масляной и уксусной кислот. С увеличением содержания связанной масляной кислоты температура размягчения ацетобутирата целлюлозы понижается.

Ацетобутират целлюлозы более водостоек и лучше совмещается с пластификаторами, чем ацетаты целлюлозы.

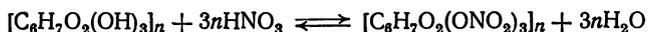
Ацетопропионат целлюлозы

Ацетопропионат целлюлозы является смешанным сложным эфиром целлюлозы, получаемым при действии на активированную хлопковую целлюлозу пропионового ангидрида и уксусной кислоты в присутствии смешанного катализатора — серной и хлорной кислот — в среде растворителя — метиленхлорида, с последующим частичным омылением. После омыления продукт осаждают, промывают и сушат.

Ацетопропионат целлюлозы имеет более низкую температуру плавления, чем ацетаты целлюлозы, и более высокую растворимость, хорошо совмещается с пластификаторами и легко перерабатывается. Этот продукт применяется главным образом для получения этролов; он может быть использован также для приготовления водостойких лаков. Плотность ацетопропионата целлюлозы 1200 кг/м^3 , т. пл. $190\text{--}220^\circ\text{C}$, он растворим в ацетоне, циклогексаноне, метиленхлориде, тетрагидрофуране, нитрометане и других растворителях.

Нитраты целлюлозы

Нитраты целлюлозы получают взаимодействием целлюлозы с концентрированной азотной кислотой:



В промышленности получают нитраты целлюлозы с различным содержанием азота.

Нитраты целлюлозы, содержащие 12,5—13,6% азота (пироксилин), используют для получения взрывчатых веществ; нитраты целлюлозы, содержащие 10—12,5% азота (коллоксилин), применяют в качестве связующего в производстве целлулоида, этрола, пленок, лаков. Степень этерификации нитратов целлюлозы зависит главным образом от содержания воды в нитрационной смеси. Чем больше содержание воды, тем интенсивнее протекает омыление, меньше содержание азота в продукте и ниже степень замещения. Поэтому для получения нитратов с разными свойствами применяют смеси различного состава. Так, для получения коллоксилина, предназначенного для

изготовления целлулоида, используют смесь следующего состава (в %):

Азотная кислота	19—20
Серная кислота	60—63
Вода	18—20

Соотношение серной и азотной кислот в смеси влияет главным образом на скорость нитрации. Серная кислота связывает выделяющуюся при реакции воду и способствует набуханию целлюлозы.

Нитрат целлюлозы можно получать, обрабатывая целлюлозу 95%-ной азотной кислотой, оксидами азота в присутствии серной кислоты или смесью азотной и фосфорной кислот.

В промышленности нитраты целлюлозы получают действием нитрационной смеси, состоящей из азотной кислоты, воды и серной кислоты, на облагороженную хлопковую целлюлозу.

Производство нитратов целлюлозы

Коллоксилин

Технологический процесс получения коллоксилина состоит из стадий подготовки целлюлозного материала, приготовления нитрационной смеси, нитрации целлюлозы, стабилизации коллоксилина и обезвоживания коллоксилина.

Хлопковая целлюлоза (в виде кип), содержащая 6—10% влаги, разрыхляется на трепальных машинах, а затем подается в пневматические сушилки, в которых сушится горячим воздухом до содержания влаги не более 1%.

Древесная целлюлоза (в виде рулонов) сначала режется на резальных станках, затем подается на сушку.

Нитрация целлюлозы проводится при 30—35 °С в течение 20—30 мин при модуле ванны 1 : 30—1 : 35.

По окончании процесса масса поступает в центрифугу. Кислый коллоксилин при выгрузке из центрифуги промывается водой или разбавленной отработанной кислотой, затем подается на горячую промывку (стабилизацию) для удаления минеральных кислот и побочных продуктов, которые могут вызвать разложение (приводящее к взрыву) нитратов целлюлозы. В процессе стабилизации происходит нейтрализация кислот, омыление сульфатов целлюлозы, нестойких продуктов окисления и гидролиза целлюлозы, отмывка примесей, а также снижение вязкости до требуемого значения. Нитрат обрабатывают 0,1—0,5%-ным раствором серной кислоты при 96—98 °С, затем кипятят с 0,01—0,03%-ным раствором соды и многократно промывают горячей и холодной водой.

Общая продолжительность процесса стабилизации 40—60 ч.

Коллоксилин после стабилизации отжимается от воды на центрифуге до содержания влаги 25—30%.

Коллоксилин обезвоживается только в том случае, если он предназначен для производства целлулоида и лаков. Обезвоживание осуществляется путем вытеснения воды 92—94-градусным спиртом. Полученный коллоксилин затаривают в оцинкованные банки с герметичными крышками.

Свойства и применение нитратов целлюлозы (коллоксилина)

По внешнему виду нитраты целлюлозы напоминают исходную целлюлозу и представляют собой рыхлую волокнистую массу белого цвета.

В промышленности выпускается лаковый и целлулоидный коллоксилины. Лаковый коллоксилин предназначен для изготовления нитролаков, нитроэмалей, нитромастик, целлулоидный коллоксилин — для изготовления пластмасс.

Коллоксилин растворяется во многих органических низкокипящих (ацетон, метанол, пиридин, нитробензол, метилацетат, этилацетат и др.) и высококипящих (камфора, трифенилфосфат, трикрезилфосфат, дибутилфталат, триацетин и др.) растворителях. Разбавленные минеральные кислоты вызывают медленную денитрацию коллоксилина. Щелочи омыляют и разрушают нитраты целлюлозы. Недостатком коллоксилина является его низкая термо- и светостойкость.

Сухой коллоксилин электризуется при трении, взрывается от удара, чрезвычайно горюч.

Нитраты целлюлозы применяются в производстве лаков, кино- и фотопленки, целлулоида и этрола. Они применяются также для изготовления деталей к приборам, рулевых колес, рукояток переключения передач и т. д.

Пластмассы на основе нитратов целлюлозы имеют ряд недостатков. Горючесть, низкие физико-механические показатели и невозможность переработки в изделия литьем под давлением значительно ограничивают их область применения.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Простые эфиры целлюлозы $C_6H_7O_2(OR)_n(OH)_{3-n}$ (где $n \approx 2$) представляют собой в основном продукты O-алкилирования целлюлозы. Наибольшее распространение в технике получили метил-, этил-, карбоксиметил-, оксиэтил- и бензилцеллюлоза.

Простые эфиры целлюлозы имеют высокую химическую стойкость, легко растворимы, малогорючи, трудновоспламенимы, морозостойки и хорошо совмещаются с пластификаторами.

Простые эфиры не омыляются кислотами и щелочами, эфирная группа отщепляется лишь при обработке иодистым водородом. Растворимость простых эфиров целлюлозы зависит от степени замещения и природы замещающей группы. При степени замещения 2—2,5 простые эфиры растворимы в органических

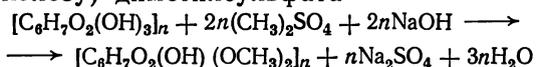
растворителях, при степени замещения менее единицы эфиры растворимы в щелочах. При одинаковой степени замещения растворимость тем ниже, чем выше молекулярная масса замещенного радикала.

При получении простых эфиров целлюлозы степень замещения практически не зависит от продолжительности реакции, а зависит от температуры и количества алкилирующего агента и воды, причем, чем больше воды, тем ниже степень замещения; увеличение количества алкилирующего агента способствует повышению степени замещения, однако применение его избыточных количеств удорожает процесс. В технике получают простые эфиры целлюлозы со степенью замещения обычно 2—2,5.

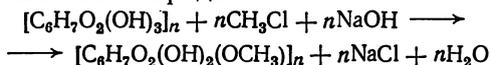
Технологический процесс получения простых эфиров состоит из стадий обработки целлюлозного материала раствором щелочи определенной концентрации с последующим измельчением полученного продукта; выдерживания полученной щелочной целлюлозы при определенных условиях для регулирования вязкости растворов готового продукта; обработки алкилирующим реагентом; очистки продукта, сушки и измельчения.

Метилцеллюлоза

Метилцеллюлозу получают действием на щелочную целлюлозу (алкалицеллюлозу) диметилсульфата



или действием метиленхлорида



Чаще применяют метиленхлорид, так как он нетоксичен и имеет более низкую стоимость.

В промышленности выпускают водорастворимую метилцеллюлозу со степенью замещения 1,27—1,54 (22—26% метоксильных групп) и щелочерастворимую (нерастворимую в воде) метилцеллюлозу с 3—4% метоксильных групп.

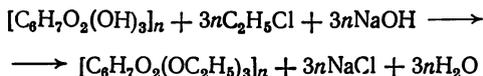
В качестве исходного сырья применяют хлопковую или древесную целлюлозу. Метилирование проводят в автоклаве при давлении 0,98—1,18 МПа и температуре 125—140 °С. Затем продукт осаждают водой, промывают, отжимают и сушат.

По внешнему виду это порошкообразный или волокнистый продукт белого цвета.

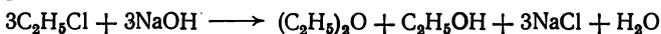
Наибольшее техническое применение имеют водные растворы метилцеллюлозы. Водорастворимая метилцеллюлоза применяется в качестве клеящего и аппретирующего состава, как пенообразователь и эмульгатор в ряде отраслей промышленности, например в фармацевтической, лакокрасочной, бумажной, пищевой и др.

Этилцеллюлоза

Этилцеллюлоза получается действием этилхлорида на щелочную целлюлозу в присутствии едкого натра:



При алкилировании протекает побочный процесс гидролиза этилхлорида:



Как при предварительной обработке (мерсеризации), так и при алкилировании применяют 50%-ный раствор едкого натра. Щелочь необходима и для нейтрализации образующейся при гидролизе соляной кислоты, которая может понижать вязкость эфира целлюлозы и вызывать коррозию аппаратуры.

Алкилирование целлюлозы протекает постепенно. Вторичные гидроксильные группы замещаются сравнительно легко, дальнейшее алкилирование протекает значительно труднее. Для получения высокоалкилированной этилцеллюлозы процесс проводят при 130 °С в присутствии большого избытка этилхлорида (до 10—13 моль на 1 моль целлюлозы).

В производственных условиях алкилирование проводят в среде бензола, в котором растворяется образующаяся этилцеллюлоза, что облегчает протекание процесса замещения. Наличие бензола в алкилирующей смеси улучшает отвод тепла и повышает модуль ванны.

Технологический процесс получения этилцеллюлозы (рис. XXIV.5) состоит из стадий мерсеризации целлюлозы, алкилирования, осаждения, промывки и сушки.

Древесную целлюлозу разрыхляют на трепальной машине 1 и подают в смеситель 2 с Z-образными мешалками, в котором она обрабатывается 50%-ным раствором едкого натра при 20—30 °С и модуле ванны 1:3 в течение 3 ч. Полученную щелочную целлюлозу загружают в реактор-автоклав 4, снабженный рубашкой и якорной мешалкой. В реактор загружают также этилирующую смесь из мерника 5 и твердый едкий натр.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов (в масс. ч.):

Этилхлорид	50
Бензол	50
Модуль ванны	1:8

Алкилирование проводят при 130 °С и давлении 1,28—1,57 МПа в течение 10—12 ч. Образующийся сироп (раствор этилцеллюлозы) выгружают в осадитель 6, в который подают воду до достижения модуля ванны 1:20. Осаждение этилцеллюлозы происходит при 84—100 °С в течение 1 ч. При этом легколетучие жидкости (эфир, спирт, бензол и этилхлорид) отгоняются и конденсируются в холодильниках 7, 8. Конденсат разделяют в отстойнике 9; верхний слой направляют в емкость 10, а нижний — в емкость 11. Этилцеллюлозу после осаждения вместе со щелочно-солевым раствором струей воды подают в нутч-фильтр 12 для промывки. Измельчение крупных частиц про-

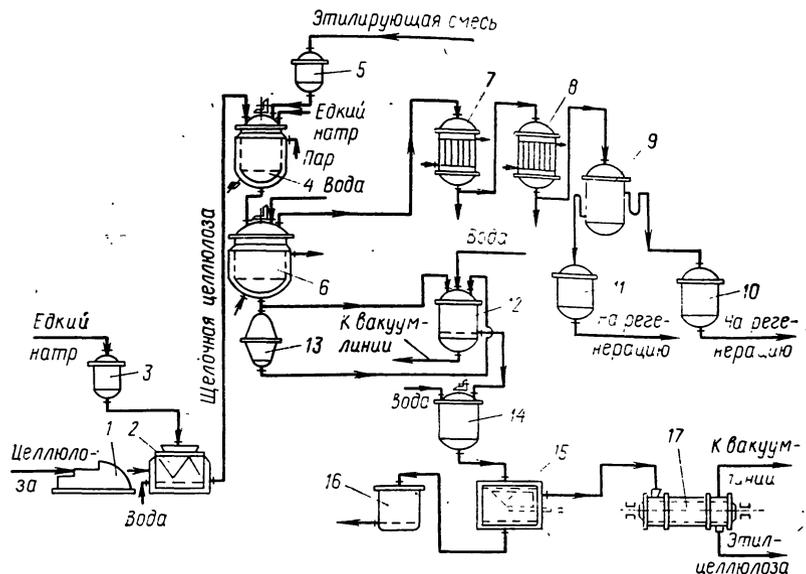


Рис. XXIV.5. Схема процесса производства этилцеллюлозы:

1 — трепальная машина; 2 — смеситель; 3 — весовой мерник раствора щелочи; 4 — реактор; 5 — мерник этилирующей смеси; 6 — осадитель; 7, 8 — холодильники; 9 — отстойник; 10 — сборник верхнего слоя; 11 — сборник нижнего слоя; 12 — нутч-фильтр; 13 — мельница; 14 — мутильник; 15 — центрифуга; 16 — ловушка; 17 — гребковая вакуум-сушилка.

дукта осуществляется в мельнице 13, откуда он подается также в нутч-фильтр 12. Этилцеллюлозу отмывают от хлорида натрия водой при модуле 1 : 12 и температуре 60—65 °С. После промывки суспензия поступает при перемешивании в мутильник 14, а затем в центрифугу 15. Отжатый маточный раствор проходит через ловушку 16 в систему очистки сточных вод. Из центрифуги этилцеллюлоза с влажностью около 50% поступает на сушку в гребковые вакуумные сушилки 17. Сушку проводят при 105 °С и остаточном давлении 27 кПа. Влажность продукта не должна превышать 3%.

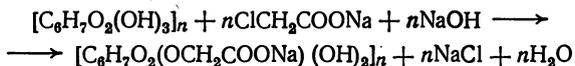
Этилцеллюлоза представляет собой белый или желтоватый порошкообразный продукт плотностью 1140 кг/м³. Она хорошо растворима в бензоле, ацетоне, толуоле, метилхлориде, но нерастворима в бензине и других нефтепродуктах. Набухает и частично растворяется в спиртах. С трудом воспламеняется и практически не горит. Имеет хорошую химическую и термическую стойкость, устойчива к действию холодных и горячих растворов кислот и щелочей, светостойка, не гниет, не плесневеет. Т. пл. этилцеллюлозы 165—185 °С, температура деструкции — до 220 °С, морозостойкость равна —40 °С и ниже. Этилцеллюлоза хорошо совмещается с пластификаторами, пленки из нее прочны и эластичны.

Этилцеллюлоза применяется для изоляции кабелей и проводов, изготовления радиодеталей и конденсаторов, защитных типографских покрытий, литевых и прессовочных этролов, лаков, пленок и паст.

Лаковые пленки отличаются хорошей адгезией, эластичностью и морозостойкостью. Этилцеллюлоза стойка к морской воде, поэтому ее применяют в качестве защитного покрытия для кораблей, лодок и т. д.

Карбоксиметилцеллюлоза

Карбоксиметилцеллюлозу получают взаимодействием щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью:



Это порошкообразный или волокнистый продукт белого или кремового цвета с насыпной плотностью 400—800 кг/м³. В промышленности применяется карбоксиметилцеллюлоза со степенью замещения 0,4—1,4 и степенью полимеризации 200—3000.

Карбоксиметилцеллюлоза растворяется в воде, 50%-ном водном этаноле, 40%-ном водном ацетоне; в других органических растворителях не растворяется. Продукт со степенью замещения ниже 0,4 растворяется в водных растворах щелочей. Карбоксиметилцеллюлоза совмещается с водорастворимыми смолами, например с гуммиарабиком, казеином, крахмалом, желатином, пектином, а также с глицерином, некоторыми гликолями и их производными.

Важным свойством карбоксиметилцеллюлозы является способность образовывать высоковязкие водные растворы при перемешивании сухого порошка в воде; вязкость растворов можно изменять в широких пределах.

В водных растворах карбоксиметилцеллюлоза является полиэлектролитом и проявляет свойства защитных коллоидов; она имеет также высокую биологическую устойчивость.

Карбоксиметилцеллюлоза широко применяется в нефтедобывающей и горнообогатительной промышленности в качестве защитного коллоида в глинистых растворах при бурении скважин и как флотационный агент. Крупными потребителями карбоксиметилцеллюлозы являются химическая (производство моющих синтетических средств) и текстильная (шлихтование и аппретирование, загущение печатных паст) промышленность. В бумажной промышленности карбоксиметилцеллюлоза используется как клеящая основа паст для обоев, в керамической — как суспендирующий агент и связующее.

Карбоксиметилцеллюлозу получают как периодическим, так и непрерывным способом.

Оксиэтилцеллюлоза

Оксиэтилцеллюлоза представляет собой продукт взаимодействия этиленоксида с целлюлозой. Это порошкообразное или волокнистое вещество без вкуса и запаха, растворимое в 2—

10%-ном растворе едкого натра и 40%-ном растворе карбамида. Она не растворима в органических растворителях. Оксиэтилцеллюлоза некоторых марок растворима в воде, смесях этанол — вода, 90%-ной муравьиной кислоте.

Щелочерастворимая оксиэтилцеллюлоза может использоваться в текстильной промышленности в качестве добавок, улучшающих окрашиваемость волокон, для аппретирования, шлихтования и т. д. Добавление оксиэтилцеллюлозы к бумажной массе повышает прочность бумаги в мокром состоянии.

Водорастворимая оксиэтилцеллюлоза применяется для шлихтования, как носитель пигмента в красящих пастах в текстильной промышленности, в качестве защитного коллоида в гальванопластике, как связующее в производстве керамики и стеклянных изделий, в литейном производстве, в качестве загустителя для латексных красок. Кроме того, она используется при эмульсионной полимеризации винилацетата.

Бензилцеллюлоза

Бензилцеллюлоза получается взаимодействием щелочной целлюлозы с бензилхлоридом.

Технологический процесс получения бензилцеллюлозы проводится одноступенчатым или двухступенчатым способом.

При одноступенчатом способе процесс состоит из стадий мерсеризации целлюлозы, бензилирования, промывки, сушки.

Хлопковая целлюлоза мерсеризуется 40—50%-ным раствором едкого натра и после отжима от него (до трехкратной массы по отношению к исходной массе целлюлозы) подвергается созреванию в течение 24 ч.

Бензилирование проводят в вертикальном стальном, никелированном внутри аппарате. Сначала загружают щелочную целлюлозу, затем вводят бензилхлорид (из расчета 6—7 моль на 1 моль целлюлозы). Продолжительность процесса при 130 °С составляет 2—2,5 ч.

Одновременно с основной реакцией бензилирования протекают побочные реакции с образованием бензилового спирта $C_6H_5CH_2OH$ и дибензилового эфира $C_6H_5CH_2OCH_2C_6H_5$, которые пластифицируют бензилцеллюлозу. Полученную тестообразную бензилцеллюлозу промывают.

Для облегчения выделения бензилцеллюлозы из реакционной смеси тестообразную массу бензилцеллюлозы диспергируют с помощью эмульгаторов (олеиновой кислоты или олеинового мыла). Бензилцеллюлозу отмывают спиртом от пластификаторов, а затем горячей и холодной водой от едкого натра и хлорида натрия. Бензилцеллюлозу можно отмывать от примесей дешевым растворителем — бензином, но он более взрыво- и пожароопасен, чем спирт, и его гидрофобность затрудняет последующую отмывку водой.

Промывку спиртом проводят в шаровой мельнице или на бегунах с добавлением хлорида натрия. Недостатком такого механического диспергирования является значительная потеря спирта. После отмытки водой бензилцеллюлоза отжимается на нутч-фильтре и сушится в вакуум-сушилке при 50—55 °С.

Бензилцеллюлоза представляет собой зернистый порошок желтоватого цвета. Физико-механические свойства бензилцеллюлозы зависят от степени замещения и вязкости. Она характеризуется высокой адгезией к различным поверхностям, высокой водостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами; растворима в большом числе растворителей. Бензилцеллюлоза имеет невысокие механические показатели: ударная вязкость всего 1,76 кДж/м²; теплостойкость по Мартенсу равна 52—60 °С. Бензилцеллюлоза имеет высокую химическую стойкость.

Бензилцеллюлоза применяется в основном для изготовления кабелей. Благодаря хорошей адгезионной способности бензилцеллюлоза широко используется для изготовления защитных покрытий и лаков. Растворы бензилцеллюлозы применяются для получения «вечных» обоев и декоративной моющейся бумаги, из нее получают также прессовочные и литьевые композиции для производства водо- и щелочестойких изделий.

Смешанные простые эфиры целлюлозы

Смешанные простые эфиры целлюлозы (этилбутилцеллюлоза, карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза, оксиэтилметилцеллюлоза и др.) получают действием на целлюлозу одновременно двух или нескольких галогеноалкилов или ступенчатым алкилированием щелочной целлюлозы. Введением в глюкозный остаток различных радикалов достигается сочетанием оптимальных свойств соответствующих индивидуальных эфиров.

Техническое значение имеет этилбутилцеллюлоза, в которой содержится примерно 0,5 бутильной группы на единицу C₆H₁₀O₅. Введение в этилцеллюлозу бутильных групп заметно повышает ее водостойкость, почти не ухудшая механических свойств эфира.

Привитые сополимеры целлюлозы

Прививкой различных мономеров к целлюлозе получают ее сополимеры. Основная цепь макромолекул привитых сополимеров целлюлозы построена из звеньев целлюлозы, а боковые ответвления состоят из звеньев прививаемого мономера.

Привитой сополимеризацией на основе целлюлозы получают ионообменные материалы, содержащие сульфогруппы, сульфгидрильные, аминогруппы и группы четвертичных оснований.

Привитая сополимеризация позволяет значительно улучшить свойства исходной целлюлозы, сочетая в одной цепи свойства природных и синтетических полимеров. Так, прочность ад-

гезин вискозного корда, модифицированного стиролом, увеличивается на 130% по сравнению с прочностью немодифицированного корда.

Получены сополимеры целлюлозы с ангидридами акриловой и метакриловой кислот. Однако практическое применение данного метода затруднено недостаточной воспроизводимостью процесса, а также сложностью выделения привитого сополимера из смеси целлюлозы, привитого сополимера и гомополимера.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлулоид

Технологический процесс получения целлулоида (рис. XXIV.6) состоит из стадий смешения компонентов, фильтрации массы, вальцевания массы, прессования блоков, охлаждения блоков, строгания блоков в листы, провялки и сушки листов, прямления листов.

Обезвоженный коллоксилин и раствор камфоры в спирте загружают в смеситель 1 (типа Вернера — Пфлейдерера) с двумя Z-образными лопастными мешалками и рубашкой для обогрева и охлаждения, который предварительно нагревают до 40—50 °С.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в смеситель (в масс.ч.):

Коллоксилин (на сухую массу)	100
Камфора	40
Спирт (с учетом содержания его в коллоксилине)	80

Процесс проводится при 85—90 °С в течение 2—3 ч.

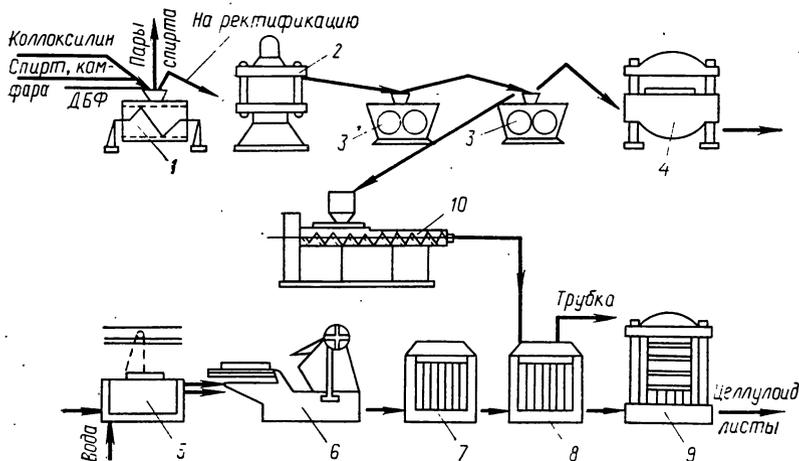


Рис. XXIV.6. Схема процесса производства целлулоида:

1 — смеситель; 2 — гидравлический пресс; 3 — вальцы; 4 — гидравлический блок-пресс; 5 — бассейн для охлаждения блоков; 6 — строгальная машина; 7 — провялочная камера; 8 — сушильная камера; 9 — гидравлический пресс; 10 — экструдер.

Для некоторых сортов целлулоида часть камфоры заменяют дибутилфталатом. Пары спирта, выделяющиеся в процессе смешения, отсасываются и направляются в рекуперационную установку. Полученную однородную массу фильтруют в гидравлическом прессе 2 для удаления механических примесей и дальнейшей гомогенизации массы.

Для завершения процесса гомогенизации, удаления избыточного спирта и получения листов массу вальцуют на вальцах 3 с полыми, фрикционными валками. Температура горячего вальца 60—75 °С. Продолжительность процесса 2,5 ч. На вальцах можно проводить и окрашивание массы, добавляя красители и пигменты.

Для получения однородной массы, удаления пузырьков воздуха, уплотнения и связывания отдельных листов в монолитный блок их прессуют на гидравлических прессах 4. Температура прессования 60—90 °С, давление 4,9—14,7 МПа. Блоки охлаждают сначала в прессе под давлением, затем в бассейнах 5 с проточной водой, имеющей температуру 5—15 °С. Охлажденный блок укрепляют в строгальной машине 6 и режут на листы заданной толщины (от 0,1 до 20 мм).

Предварительное подсушивание (провялка) листов целлулоида проводится в провялочных камерах 7. Для улавливания выделяющихся паров спирта провялочные камеры подключают к установке для рекуперации спирта. Температура предварительной сушки 30—35 °С. Окончательную сушку листов проводят в сушильных камерах 8 при 48—55 °С. В процессе сушки листы стягиваются и коробятся. Для выпрямления и полировки их прессуют в многостаночном гидравлическом прессе 9. Плиты прессы нагревают до 100±5 °С. Для полировки листы целлулоида помещают между полированными никелированными металлическими листами.

Для получения трубок массу после вальцевания перерабатывают на экструдере 10.

Целлулоид представляет собой термопластичный материал с т. разм. 80—90 °С. Он имеет малую светостойкость; при длительном действии света желтеет, становится менее прозрачным. Температура вспышки 170 °С; при соприкосновении с пламенем целлулоид мгновенно вспыхивает и сгорает с выделением ядовитых веществ.

Целлулоид пластичен, легко перерабатывается в изделия методами выдувания, прессования и штамповки, легко окрашивается в различные цвета. Изделия из целлулоида красивы.

Аналогично целлулоиду получают пластмассу на основе ацетата целлюлозы — целлон. Он негорюч, чем выгодно отличается от целлулоида. Однако целлон уступает целлулоиду по механическим свойствам, водостойкости, кроме того, его стоимость выше, чем целлулоида. Применяется для изготовления деталей измерительных приборов.

Этролы

Этролы представляют собой формовочные термопластичные массы, состоящие из эфиров целлюлозы, пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, смазывающих веществ и красителей. Они выпускаются в виде порошков, зерен, гранул и перерабатываются в изделия литьем под давлением (за исключением этрола на основе нитрата целлюлозы) и прессованием.

Пластификаторы придают композиции пластичность и облегчают ее переработку. В качестве пластификаторов для получе-

ний этролов применяются эфиры фталевой, фосфорной, адипиновой, себациновой и других кислот. Наибольшее распространение получили бутилфталат, диэтилфталат, диметилфталат, трифенилфосфат, триацетин, дибутилсебацинат.

На состав этролов влияет природа применяемого эфира целлюлозы (связующего). В зависимости от природы эфира соотношение между связующим, пластификатором и наполнителем различно. Так, для ацетата целлюлозы требуется больше пластификатора, поскольку в непластифицированном виде он не поддается формованию. Простые эфиры целлюлозы, и особенно бензилцеллюлоза — высокотермопластичные материалы, способные перерабатываться в изделия при добавке малых количеств пластификатора (5—10%). Этролы на основе нитрата целлюлозы содержат большое количество наполнителей (40%), которые понижают их горючесть.

Этролы получают вальцовым и экструзионным методами.

Вальцевание массы проводится для завершения процесса гомогенизации и удаления значительной части растворителя. Температура вальцевания зависит от рецептуры и назначения материала. Массу периодически подрезают и вновь загружают на вальцы. По достижении полной однородности ее срезают с вальцев и охлаждают.

Компоненты смешиваются в двухлопастном смесителе или во вращающемся смесителе с Z-образной мешалкой. В первом случае перемешивание продолжается 5—8 ч при температуре 40—50 °С до создания гомогенной тестообразной массы. Во втором случае не применяют растворителей, и массу после смешения в течение 7—15 мин передают на вальцевание.

При применении растворителей для получения гомогенной массы при смешении в двухлопастном смесителе массу фильтруют на фильтр-прессе, как и в производстве целлулоида. При этом из массы удаляются механические примеси и непластифицированные остатки эфиров целлюлозы. Этролы темных марок не фильтруют.

Вальцованный этрол разрезают на пластины, затем измельчают. Этрол высушивают при температуре около 60 °С до содержания летучих не более 2%.

При экструзионном методе компоненты перемешивают в смесителе, затем подвергают гомогенизации и грануляции в экструдере. В этом случае растворители не применяют.

Экструдер нагревается по зонам при постепенном повышении температуры от 120 до 160 °С, а в головке от 200 до 210 °С. Температура процесса зависит от рецептуры смеси и конструкции экструдера. Гранулированная масса после экструдера поступает на охлаждение, дополнительное измельчение (если необходимо), на просев и упаковку.

Экструзионный метод получения этролов имеет ряд преимуществ по сравнению с вальцовым: более высокую гомогенизацию массы, а значит и более высокое качество этрола; мень-

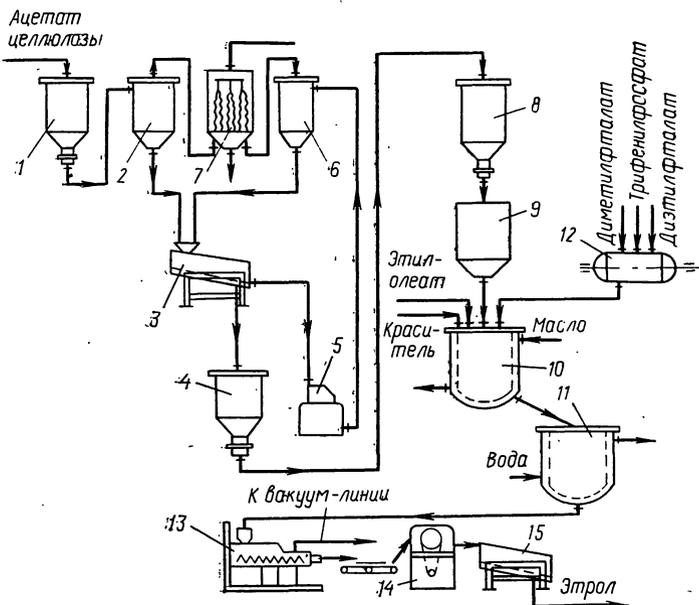


Рис. XXIV.7. Схема процесса производства ацетилцеллюлозного этрола:
 1 — загрузочный бункер; 2, 6 — циклоны; 3 — вибрационное сито; 4 — бункер; 5 — молотковая дробилка; 7 — рукавный фильтр; 8 — загрузочный бункер; 9 — автоматические весы; 10, 11 — двухкорпусные смесители; 12 — смесительная емкость; 13 — экструдер; 14 — дробилка-гранулятор; 15 — вибрационное сито.

шую продолжительность технологического процесса; более высокую производительность процесса, осуществляемого по непрерывной схеме; лучшие санитарные условия труда (меньшая загазованность помещения).

Технологический процесс получения этролов состоит из стадии подготовки сырья (измельчения и просеивания), механического смешения компонентов, вальцевания смеси (вальцовый метод) или экструзии (экструзионный метод) и измельчения или грануляции.

Для улучшения процесса смешения и пластификации к смеси иногда добавляют воду или летучие растворители (ацетон), которые на стадии вальцевания удаляются.

Режимы процессов и их аппаратное оформление для экструзионного метода получения этролов из различных эфиров целлюлозы примерно одинаково. На рис. XXIV.7 приведена схема процесса получения ацетилцеллюлозного этрола.

Ацетат целлюлозы (АЦ), содержащий 50—54% связанной уксусной кислоты и имеющий степень полимеризации 200—250, поступает в загрузочный бункер 1, из которого пневмотранспортом через циклон 2 подается на вибросито 3 для отделения крупных кусков.

Мелкая фракция АЦ ссыпается в бункер 4, крупные куски — в воронку молотковой дробилки 5. Измельченный АЦ подается через второй циклон 6 на сито 3. Воздух из циклонов 2 и 6 проходит через рукавный фильтр 7. Из бункера 4 АЦ пневмотранспортом подается в загрузочный бункер 8, затем с

помощью автоматических весов 9 — в двухкорпусные смесители 10 и 11. В смеситель 10 подаются также пластификаторы из смесительной емкости 12, смазывающие вещества (например, этилолеат), красители и другие добавки.

При применении двухкорпусного смесителя осуществляется непрерывная подача смеси в дегазационный экструдер 13.

Горячая лента из головки экструдера охлаждается воздухом, а затем подается в дробилку-гранулятор 14, где разрезается на гранулы. Гранулированный этрол после просева на вибрационном сите 15 поступает на упаковку.

Этролы обладают хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, которые можно изменять, составляя разные композиции на основе различных эфиров целлюлозы.

Этролы легко перерабатываются в изделия, не дают отходов, но имеют низкую теплостойкость. Нитроцеллюлозный этрол к тому же неморозостоек, обладает большим водопоглощением. Ударная вязкость его значительно ниже, чем ацетил- и этилцеллюлозного этролов, и составляет 4,4 кДж/м². Большим недостатком нитроцеллюлозного этрола является его горючесть и в связи с этим невозможность переработки в изделия методом литья под давлением.

Из этролов на основе нитрата целлюлозы изготавливаются штурвалы для автотранспорта методом прессования, а из этролов на основе ацетатов и ацетобутирата целлюлозы литьем под давлением и экструзией — листы, трубки, стержни, штурвалы, детали холодильников, велосипедов, мотоциклов, телефонные трубки, оправы для очков и т. д. Из этилцеллюлозного этрола литьем под давлением и прессованием получают самые разнообразные изделия: штурвалы, рукоятки и другие детали различных машин, тракторов и т. д.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Целлулоид и применяемый для его изготовления коллоксилин являются огнеопасными материалами. Под действием тепла целлулоид разлагается с образованием летучих веществ. Поэтому при работе с ним необходимо соблюдать особую осторожность. Следует принять все меры, исключающие возможность длительного нагревания целлулоида, его перегрева в аппаратах и образования искр.

В помещении, в котором хранится и дозируется коллоксилин, пол должен быть выполнен из асфальта и все время поддерживаться во влажном состоянии. Отопление должно быть воздушным, освещение — наружным. Контейнеры с коллоксилином не должны подвергаться ударам, при их вскрытии и выгрузке коллоксилина необходимо пользоваться инструментом из цветных металлов, исключающим искрообразование. Нельзя допускать скопления коллоксилиновой пыли на полу и на стенах производственных помещений.

Эти меры предосторожности необходимо соблюдать и во всех других отделениях производств целлулоида и нитроцеллюлозного этрола. Помимо общих противопожарных приспособлений (пожарных гидрантов, огнетушителей и др.) эти цехи должны быть снабжены специальными средствами пожаротушения. Цехи должны иметь спринклерную и дренчерную системы тушения. Особую осторожность следует соблюдать при вальцевании указанных материалов; в случае загорания массы на вальцах необходимо принять все меры, чтобы не допустить распространения пламени в вентиляционную систему.

Во избежание травматизма необходимо строго соблюдать специальные правила по обслуживанию вальцов.

Силовая и осветительная электропроводки, а также электромоторы должны быть пожаро- и взрывобезопасными.

Ни в коем случае не допускается производство целлулоида и нитроцеллюлозного этрола в подвальных и полуподвальных помещениях. Ввиду взрывоопасности коллоксилина отделения по его обработке должны соответствовать требованиям, предъявляемым к производствам категории А.

Этиловый спирт и камфора, применяемые в производстве целлулоида, действуют на центральную нервную систему, камфора в больших дозах вызывает резкие судороги и паралич. Пары растворителей с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Пластификаторы горючи и их следует хранить в закрытой таре.

Производства этил- и ацетилцеллюлозного этролов являются менее опасными в пожарном отношении, но при работе с ними необходимо строго соблюдать правила работы с легколетучими растворителями и пластификаторами.

В производстве ацетатов целлюлозы применяются уксусная кислота, уксусный ангидрид, серная кислота, хлорная кислота, работать с которыми во избежание ожогов и отравлений следует очень осторожно.

Рабочий инструмент не должен вызывать искрений. Трубопроводы должны быть заземлены. Хранить сырье следует в специальных помещениях в количествах, не превышающих норм, установленных пожарным надзором. Производственное помещение должно быть оборудовано сильной приточно-вытяжной вентиляцией.

В производствах ацетатов целлюлозы, этил- и бензилцеллюлозы применяется большое количество летучих взрывоопасных и токсичных жидкостей (бензол, этилхлорид, бензилхлорид, этиловый спирт) а также соляная кислота, концентрированный раствор щелочи, твердый едкий натр.

Пары бензола в высоких концентрациях действуют в первую очередь на центральную нервную систему, при многократном действии даже при низких концентрациях они влияют на кровь. Предел допустимой концентрации этих паров $5 \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Жидкий бензол раздражает кожу.

Пары этилхлорида действуют наркотически сравнительно слабо; вызывают раздражение слизистой оболочки глаз. Вдыхание его паров может вызвать головокружение, боли в желудке.

Бензилхлорид является слезоточивым средством (лакриматором), имеет запах горького миндаля.

Целлюлозная пыль может образовывать с воздухом взрывоопасную смесь. Для безопасной работы необходимо регулярно очищать бункер от целлюлозной пыли и увлажнять помещение и оборудование.

При подаче бензола и этилхлорида по трубопроводам возникает статическое электричество, поэтому во избежание взрыва вся аппаратура и коммуникации должны быть заземлены. В помещениях, в которых находятся летучие растворители, все работы должны проводиться неискрящим инструментом; применение открытого огня недопустимо.

ЛИТЕРАТУРА

- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 367 с.
Бытенский В. Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы. М. — Л., Химия, 1974. 206 с.
Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1976. 108 с.
Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М., Изд. АН СССР, 1962. 771 с.
Роговин З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., Химия, 1967. 173 с.
Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., Химия, 1972. 519 с.
Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1976. 440 с.

Глава XXV.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ионообменные материалы можно разделить на три основные группы: нерастворимые иониты, ионитовые мембраны и растворимые полиэлектролиты.

Характерной особенностью ионообменных материалов является наличие в макромолекуле *ионогенных* групп, способных к диссоциации и обмену подвижных ионов на ионы других соединений в растворе.

Наибольшее практическое применение находят нерастворимые иониты (или просто иониты). Все возрастающее значение приобретают ионитовые мембраны. Весьма перспективными яв-

ляются синтез и практическое использование растворимых полиэлектролитов.

Иониты по знаку заряда обменивающихся ионов делятся на три основные группы: катиониты, аниониты и амфотерные иониты (полиамфолиты).

Катиониты — полимеры, способные поглощать из растворов электролитов положительно заряженные ионы (катионы) и обменивать их в эквивалентных количествах на другие положительно заряженные ионы.

Аниониты — полимеры, способные поглощать из растворов отрицательно заряженные ионы (анионы) и обменивать их на другие отрицательно заряженные ионы.

Катиониты проявляют свойства поликислот, аниониты — свойства полиоснований.

Амфотерные иониты занимают промежуточное положение между катионитами и анионитами. В состав макромолекул этой группы ионитов входят одновременно кислотные и основные ионогенные группы. В зависимости от условий они могут проявлять себя как катиониты или аниониты.

В зависимости от числа и характера функциональных групп ионообменные полимеры подразделяют также на монофункциональные и полифункциональные.

Катиониты и аниониты, содержащие одностепенные группы кислотного или основного характера, являются *монофункциональными*.

Полиамфолиты, содержащие одновременно кислотные и основные ионогенные группы, являются *полифункциональными* ионитами.

К группе ионитов обычно относят и *комплексообразующие сорбенты*, поглощающие вещества из растворов не путем ионного обмена, а хемосорбцией. Особенно интересны комплексообразующие полимеры, обладающие селективными свойствами.

Отдельную группу полимеров, относящихся к ионитам, составляют *окислительно-восстановительные* полимеры, проявляющие способность к обмену электронами. К этой группе принадлежат и *электрононообменные* полимеры.

Ионитовые мембраны представляют собой пленки, состоящие из нерастворимого ионита или из инертного связующего и ионита.

Растворимые полиэлектролиты имеют линейное строение, характер ионогенных групп обеспечивает растворимость их в воде либо в органических растворителях. В воде растворимы прежде всего полиэлектролиты, содержащие сильнокислотные или сильноосновные группы.

Краткий исторический очерк

Впервые органический слабоосновный ионит был синтезирован английскими химиками Адамсом и Холмсом в 1935 г. поликонденсацией анилина и м-фенилендиамин с формальдегидом в присутствии соляной кислоты. А уже

в 1936 г. в Германии было организовано первое промышленное производство ионитов. В США выпуск ионитов был начат в 1939 г. В Советском Союзе в 1933—39 гг. был разработан метод получения сульфоглей, применяемых в процессах водоподготовки. К этому же времени относится организация промышленного производства поликонденсационных ионитов.

В настоящее время в Советском Союзе выпускается большой ассортимент ионообменных материалов, широко применяемых в народном хозяйстве.

Способы получения ионитов

Синтетические иониты получают в промышленности тремя методами: поликонденсацией соединений, содержащих в молекулах ионогенные группы; сополимеризацией виниловых мономеров, содержащих ионогенные группы; полимераналогичными превращениями сополимеров винилароматических, винил- или аллилалифатических соединений с дивиниловыми мономерами.

Первый и второй методы являются более целесообразными.

Производство ионитов поликонденсационного типа имеет доступную сырьевую базу, так как для их получения используются, как правило, те же исходные соединения (фенол, формальдегид, карбамид, амины и др.), из которых производятся в широких масштабах фенолоформальдегидные, карбамидоформальдегидные и другие полимеры методом поликонденсации.

Однако синтез ионитов методом поликонденсации имеет ряд недостатков по сравнению с полимеризационным методом, поскольку функциональные группы, которые являются ионогенными, также участвуют в реакции поликонденсации. Следствием этого является неидентичность составов исходного мономера и элементарного звена, т. е. получение разноразмерного полимера, а также полифункциональность синтезированного ионита.

К тому же при поликонденсации трудно осуществить получение сферических гранул. Химическая стойкость и механическая прочность поликонденсационных ионитов ниже, чем полимеризационных.

Сополимеризация моновиниловых мономеров, содержащих ионогенные группы, с дивиниловыми компонентами обеспечивает получение ионитов с лучшими физико-химическими свойствами, обусловленными большей однородностью молекулярных структур и высокой концентрацией ионогенных групп. Но развитие этого весьма перспективного метода тормозится необходимостью использования дефицитных моновиниловых мономеров.

Третий метод в настоящее время получил наибольшее распространение, поскольку для его осуществления не требуется применения дефицитного исходного сырья. На основе сополимеров стирола с дивинилбензолом производятся разнообразные катиониты и аниониты. Однако получение ионитов путем химических превращений полимеров связано с рядом трудностей. К ним относятся прежде всего многостадийность и трудоемкость технологических процессов, а также необходимость использования токсичных продуктов (моноклордиметиловый эфир, серная кис-

лота, сульфурилхлорид, пиридин, различные алифатические амины и др.) в количествах, значительно превышающих стехиометрические соотношения.

Кроме того, при полимераналогичных превращениях происходит частичная деструкция макромолекул исходных полимеров и не обеспечивается полнота химического превращения.

Синтетические иониты, используемые в качестве твердых сорбентов, выпускаются либо в виде сферических гранул, либо в виде зерен неправильной формы. Наиболее оптимальной является сферическая форма частиц, поскольку в этом случае обеспечивается наименьшее сопротивление потоку жидкости в колоннах, значительно сокращаются потери ионита и кроме того облегчается возможность осуществления противоточных процессов в «кипящем слое».

Иониты в виде гранул сферической формы получают суспензионной (гранульной) полимеризацией или поликонденсацией. При таком методе отпадает необходимость дробления полимера.

Синтез ионитов методом суспензионной поликонденсации в водной среде практически осуществить невозможно, поскольку исходные вещества и промежуточные продукты реакции поликонденсации в большинстве случаев растворимы в воде. Поэтому процесс проводят в среде минеральных масел, кремнийорганических или других гидрофобных жидкостей.

Наиболее важным свойством, определяющим область практического использования ионита, является проницаемость полимерного каркаса.

По структуре полимерного каркаса иониты разделяются на две большие группы: непористые (гелевые) и макропористые иониты.

К *непористым* ионитам относятся обычные или стандартные иониты, макросетчатые, изопористые, иониты с повышенной проницаемостью (телогенированные) и т. д.

Макросетчатые иониты получают при сополимеризации моновиниловых и дивиниловых мономеров с достаточно большой длиной молекулы. В качестве длинноцепных сшивающих агентов используются диметакрилаты этиленгликолей и бисфенолов, некоторые N,N'-алкилен- или арилендиметакриламида и др.

Иониты с равномерным распределением поперечных связей по всей массе полимера называют *изопористыми*. Изопористые структуры получают не путем сополимеризации моно- и дивиниловых мономеров, а путем полимераналогичных превращений линейных или слабосшитых полимеров.

Синтез ионитов с *повышенной проницаемостью* проводится в присутствии телогенов. В качестве телогенов могут быть использованы тетрахлорид углерода, алкилбензолы, спирты и другие соединения. При введении их в полимеризующиеся системы получают сильно набухающие иониты.

Принципиально иную структуру имеют *макропористые* иониты. При сополимеризации в присутствии инертного растворите-

ля (например, высших углеводов или спиртов) часть его удерживается в матрице образующегося сополимера, и после удаления инертного растворителя из гранул получают иониты с большим объемом пор в ненабухшем состоянии и развитой внутренней поверхностью.

Макропористые иониты мало набухают, однако вследствие развитой поверхности они более активны в реакциях полимер-аналогичных превращений и сорбционных процессах. Удельная поверхность таких ионитов составляет 20 000—130 000 м²/кг, тогда как для ионитов гелевой структуры она обычно не превышает 5000 м²/кг. Диаметр пор ионитов макропористой структуры достигает 20—100 нм.

В последнее время все большее применение в каталитических процессах находят ионообменные *грануляты*, получаемые путем совмещения ионитов с термопластичными полимерами (полиэтилен, полипропилен) и последующей экструзией данной смеси.

В виде смешанного слоя в намывных фильтрах в настоящее время применяют *ионообменные порошки*, получаемые измельчением соответствующих ионитов.

Большое самостоятельное значение приобрели *ионообменные ткани и волокна*, обеспечивающие высокую эффективность в ряде непрерывных процессов сорбции.

Для обозначения ионитов принята следующая буквенная система обозначений: КУ — катионит универсальный сильнокислотный, КБ — катионит буферный слабокислотный, АВ — анионит высокоосновный, АН — анионит низкоосновный. Соответственно обозначаются и амфотерные иониты. Например, полиамфолит АНКБ содержит анионообменные группы низкой основности (АН) и слабокислотные группы (КБ).

Зарубежные иониты обычно обозначаются по названиям фирм или заводов, которые их производят. Например, в ГДР выпускаются вофатиты («Вольфен Фабрик»), в США — пермутиты (фирма «Пермутит»), в ФРГ — леватиты (по названию города, где находится завод Леверкузен) и др.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАТИОНООБМЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ (КАТИОНИТЫ)

Катионообменные полимеры (катиониты) представляют собой высокомолекулярные твердые нерастворимые поликислоты, содержащие кислотные группы: сульфокислотные, карбоксильные, фосфорнокислотные и др. Они диссоциируют в воде на неподвижный макроанион и подвижные катиониты:



Катиониты, у которых все подвижные ионы представляют собой ионы водорода, обозначаются как Н-катиониты или

Н-форма катионита; в тех случаях, когда ионы водорода замещены катионами металлов (Na^+ , Ca^{2+} и др.), применяются соответствующие обозначения солевой формы Na - или Ca -катионит либо Na - или Ca -форма катионита.

По степени ионизации функциональных групп катиониты делят на сильнокислотные и слабокислотные. Сильнокислотные катиониты способны обменивать свои подвижные катионы на внешние катионы в щелочной, нейтральной и кислой средах. Слабокислотные катиониты обменивают ионы водорода на другие катионы только в щелочной среде.

К сильнокислотным относят катиониты с сильно диссоциированными кислотными группами — сульфокислотными, фосфорнокислотными и др. К слабокислотным относят катиониты, содержащие слабо диссоциированные кислотные группы — карбоксильные, оксифенильные и др.

Катионообменные полимеры получают с моно- и полифункциональным характером ионогенных групп.

Катиониты поликонденсационного типа

Катиониты этого типа получают, как правило, из соединений, содержащих в молекулах кислотные группы.

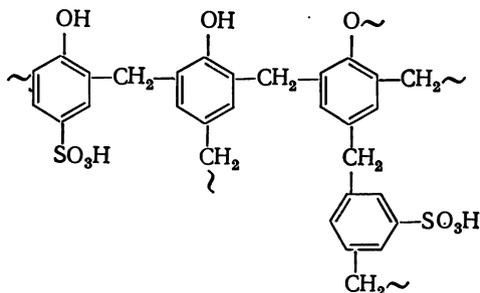
Сильнокислотные катиониты

Широко распространенным промышленным методом получения сильнокислотных сульфокатионитов является поликонденсация *n*-фенолсульфокислоты или ее натриевой соли с формальдегидом.

n-Фенолсульфокислоту получают сульфированием фенола олеумом или серной кислотой в процессе производства сульфокатионита; под действием избытка серной кислоты, являющейся катализатором, *n*-фенолсульфокислота конденсируется с формальдегидом.

На первой стадии процесса образуется линейный продукт поликонденсации, на второй — сетчатый полимер. Часть сульфогрупп при этом отщепляется. Для уменьшения количества отщепляющихся сульфогрупп, *n*-фенолсульфокислоту частично заменяют свободным фенолом.

Катионит имеет следующее строение:



Катионит содержит активные кислотные группы SO_3H и фенольные OH , поэтому он является бифункциональным.

В Советском Союзе этот катионит выпускается под маркой КУ-1.

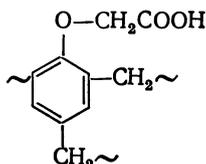
Катионит отличается высокой механической прочностью. Химическая стойкость его в условиях водоподготовки вполне удовлетворительна, он не стоек только к действию концентрированных щелочей и сильных окислителей при температурах выше 50°C :

Сильнокислотные сульфокатиониты получают также поликонденсацией нафталинсульфокислот с формальдегидом, ацетатенсульфокислот с формальдегидом и др.

Слабокислотные катиониты

Первый бифункциональный слабокислотный катионит был получен поликонденсацией резорциловой кислоты и формальдегида.

В Советском Союзе совместной поликонденсацией феноксиуксусной кислоты с фенолом и формальдегидом синтезирован бифункциональный слабокислотный катионит КФУ-1 следующего строения:



Бифункциональные катиониты, содержащие карбоксильные и сульфогруппы, получают при конденсации замещенных фенолов и альдегидов.

Слабокислотные катиониты поликонденсационного типа находят ограниченное применение.

Катиониты полимеризационного типа

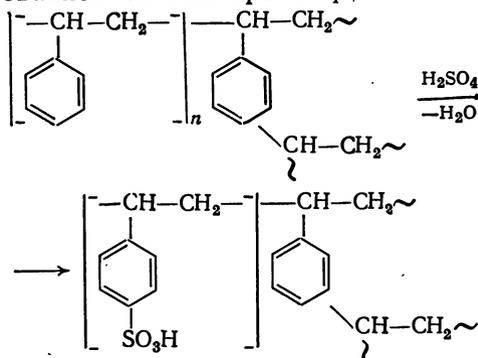
Катиониты этого типа получают как полимеризацией мономеров, содержащих кислотные группы, так и введением кислотных групп в макромолекулы сополимеров, полученных из мономеров, не содержащих ионогенных групп.

Сильнокислотные катиониты

В промышленности катиониты этого типа получают в основном из сополимеров стирола и дивинилбензола, не содержащих кислотных групп в макромолекулах. Сульфогруппы SO_3H и группы PO_3H_2 вводят в сополимер путем реакций полимераналогичных превращений.

Сульфокатиониты

Сильнокислотные монофункциональные сульфокатиониты получают сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом:



Введение сульфогрупп в сополимер стирола с дивинилбензолом осуществляют либо обработкой его серной кислотой, либо путем сульфохлорирования с последующим омылением.

В Советском Союзе разработан процесс непрерывного производства сульфокатионита КУ-2 путем сульфирования сополимера стирола с дивинилбензолом концентрированной серной кислотой в отсутствие катализатора.

Технологический процесс получения такого сильнокислотного катионита (рис. XXV.1) состоит из стадий подготовки исходного сырья, набухания сополимера стирола с дивинилбензолом в дихлорэтано, сульфирования сополимера, гидратации сульфированного продукта, расфасовки и упаковки готового катионита.

Сополимер стирола с 8 масс. ч. дивинилбензола из хранилища эжектируется азотом в бункер 4, из которого непрерывно через шнековый дозатор подается в набухатель 5. Одновременно в набухатель подается дихлорэтан из емкости 3. Массовое соотношение сополимера и дихлорэтана составляет 1 : 5. Продолжительность набухания 0,5 ч. Набухший сополимер поступает в сульфуратор 6 непрерывного действия. Сульфирование сополимера осуществляется 96%-ной серной кислотой в массовом соотношении сополимер : серная кислота = 1 : 5. Сульфуратор 6 состоит из корпуса, снабженного секционной рубашкой для обогрева, ротора с гребками для транспортирования твердой и жидкой фазы, выгрузного шнека.

В сульфуратор из мерника 2 подается олеум, предварительно подогретый в теплообменнике 7. В зоне выгрузки катионита температура сульфомассы поддерживается на уровне $100 \pm 5^\circ\text{C}$. Продолжительность сульфирования 7 ч.

Катионит, предварительно охлажденный в аппарате 10 до температуры $30\text{--}35^\circ\text{C}$, непрерывно выгружается с помощью шнека в гидрататор первой ступени 12. Для гидратации используется 50—55%-ная серная кислота, полученная путем постепенного разбавления кислотами, которые поступают из узла приготовления растворов (поз. 17—23).

Постепенное разбавление проводится для того, чтобы предохранить гранулы сополимера от растрескивания.

Катионит из гидрататора I ступени подается в гидрататор II ступени 13, в котором осуществляется гидратация разбавленными растворами серной кислоты (от 25 до 5%), а затем умягченной водой.

Отмытый сополимер поступает на сито 25 и собирается в бункерах 14—16.

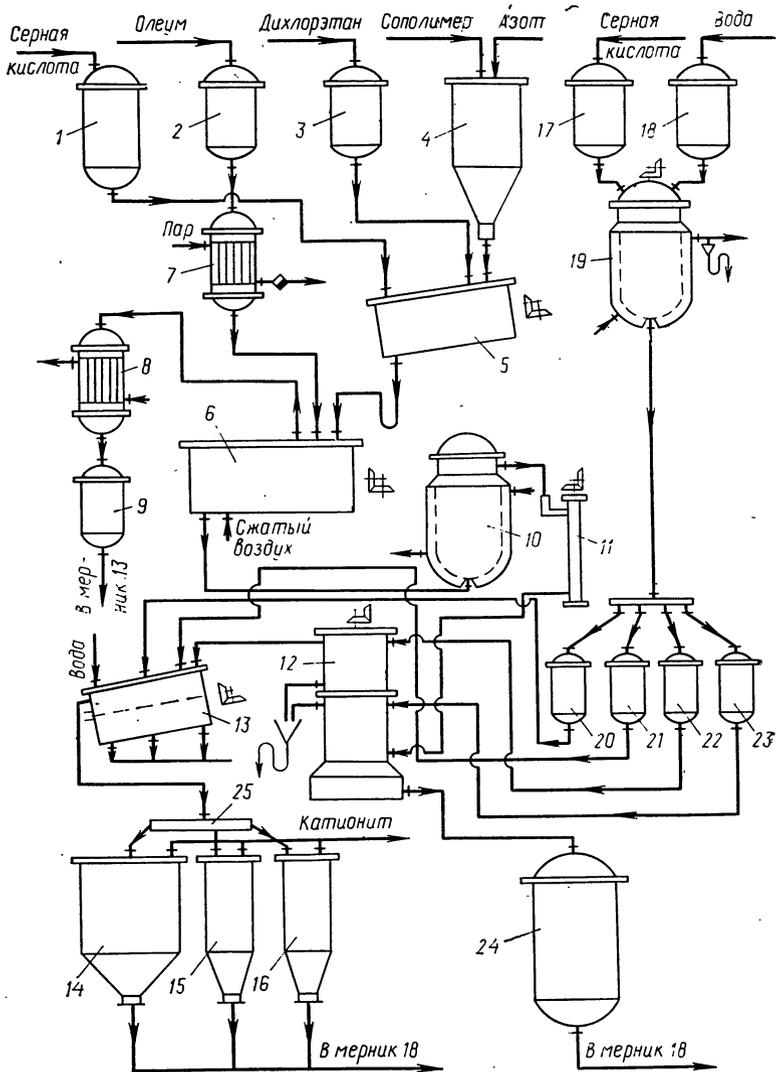


Рис. XXV.1. Схема процесса производства сильнокислотного сульфокатионита КУ-2 полимеризационного типа непрерывным способом:

1, 2, 13, 17, 18 — мерники; 7, 8 — теплообменники; 4 — бункер-дозатор; 5 — аппарат для набухания сополимера; 6 — реактор сульфирования; 9 — приемник дихлорэтана; 10 — аппарат для охлаждения сульфомассы; 11 — загрузочная колонна; 12 — аппарат для гидратации I ступени; 13 — аппарат для гидратации II ступени; 14, 15, 16 — сборники катионита; 19 — смеситель; 20, 21, 22, 23 — сборники серной кислоты различной концентрации; 24 — сборник отработанной 80%-ной серной кислоты; 25 — сито.

Отработанная серная кислота с концентрацией 80—85% из гидрататор I ступени поступает в сборник 24 и используется в повторном цикле.

Химическим аналогом катионита КУ-2 является макропористый катионит КУ-23, который получают сульфированием мак-

Этим методом получают катиониты КФ-1 гелевой и КФ-11 макropористой структуры.

Другой метод синтеза фосфорнокислого катионита КФ-2 заключается в галогеналкилировании монохлордиметилловым эфиром сополимера стирола с дивинилбензолом в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса. Полученный продукт обрабатывают трихлоридом фосфора в присутствии хлорида алюминия, а затем омыляют группы $-\text{CH}_2\text{PCl}_4$ в присутствии окис-

лителей до групп $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})_2$. Поскольку в сополимере присутствуют и группы $-\text{PCl}_2$, образующиеся при фосфорилировании бензольного ядра, то, как и в первом случае, омыление проводят в присутствии окислителей.

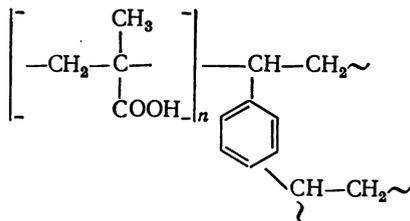
Фосфорсодержащие катиониты с ионогенными группами $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})_2$ являются бифункциональными и занимают по кислот-

ности промежуточное положение между слабо- и сильнокислотными катионитами. Первая ступень диссоциации фосфоновой группы является сильнокислотной (универсальной), вторая — слабокислотной (селективной). Последняя способна к образованию донорно-акцепторных комплексов.

Слабокислотные катиониты

Слабокислотные карбоксилсодержащие катиониты полимеризационного типа получают в промышленности суспензионной сополимеризацией непредельных карбоновых кислот (акриловой, метакриловой) или их производных с дивиниловыми мономерами, в основном с дивинилбензолом.

Сополимеризацией метакриловой кислоты с дивинилбензолом получен катионит КБ-1

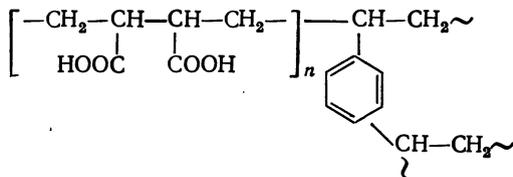


Однако получаемый катионит обладает низкой механической прочностью, а сам процесс суспензионной сополимеризации трудно поддается регулированию из-за растворимости метакриловой кислоты в дисперсной фазе.

Промышленное применение получил метод сополимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот и дивинилбензола с последующим омылением сложноэфирных групп сополимера до карбоксильных. Таким образом получают катиониты КБ-2 и КБ-4.

Катиониты обладают высокими механической прочностью и химической стойкостью, не отщепляют карбоксильных групп в водных средах даже при 180—200 °С.

При сополимеризации метилового эфира акриловой кислоты с дивинилбензолом эфирные звенья соединяются в полимере в положении «голова к голове». После их омыления катионит КБ-2 имеет следующее строение:



Благодаря такому расположению карбоксильных групп катионит становится селективным по отношению к двухвалентным катионам.

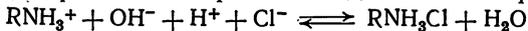
СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНИОНООБМЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ (АНИОНИТЫ)

Синтетические аниониты содержат в макромолекулах ионогенные группы основного характера и представляют собой твердые полимерные основания. *Слабоосновные* аниониты содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы, *сильноосновные* аниониты содержат группы четвертичных органических солей и оснований (аммониевых, пиридиновых, сульфониевых, фосфониевых). Промежуточное положение между слабо- и сильноосновными анионитами занимают аниониты *средней основности*.

Сильноосновные аниониты обменивают подвижные анионы в кислой, нейтральной и щелочной средах, слабоосновные — только в кислой среде. Аниониты, представляющие собой высокомолекулярные амины, реагируют с водой аналогично низкомолекулярным аминам:



В присутствии кислот гидроксильные ионы замещаются соответствующими анионами этих кислот. При этом гидроксильные ионы связываются водородными ионами кислоты с образованием воды, и равновесие реакции сдвигается вправо:



Слабоосновные аниониты благодаря наличию атомов азота с неподеленными парами электронов способны образовывать комплексные соединения с целым рядом солей тяжелых, благородных и цветных металлов, а также органических соединений, что открывает возможность использования их в качестве селективных сорбентов. Эта область применения слабоосновных анионитов более перспективна, чем использование их в реакциях ионного обмена, где они явно уступают сильноосновным анионитам.

В солевой форме слабоосновные аниониты проявляют большую способность к набуханию и ионизации, чем в гидроксильной. В противоположность слабоосновным сильноосновные аниониты набухают в гидроксильной и солевой форме в одинаковой степени. Это объясняется тем, что сильноосновные аниониты постоянно находятся в ионизированном состоянии.

Для многих сильноосновных анионитов количество поглощенных анионов из растворов сильных кислот находится в точном соответствии с содержанием азота. Для слабоосновных анионитов такое соответствие наблюдается не всегда.

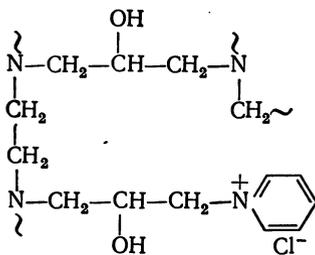
При длительном хранении анионитов в гидроксильной форме наблюдается понижение их обменной емкости. Это обусловлено, очевидно, склонностью этих полимеров к окислению или другим реакциям (например, конденсации), в результате которых число свободных основных групп уменьшается. Поэтому хранить ионообменные полимеры рекомендуется в солевой форме и увлажненном состоянии.

Аниониты поликонденсационного типа

Анионообменные полимеры этого типа получают поликонденсацией соединений, содержащих аминогруппы различной степени основности.

Сильноосновные аниониты

Сильноосновный анионит АВ-16, содержащий в качестве ионогенных групп четвертичные пиридиновые группы и замещенные аминогруппы алифатического ряда



получают совместной поликонденсацией пиридина, полиэтиленполиамина и эпихлоргидрина.

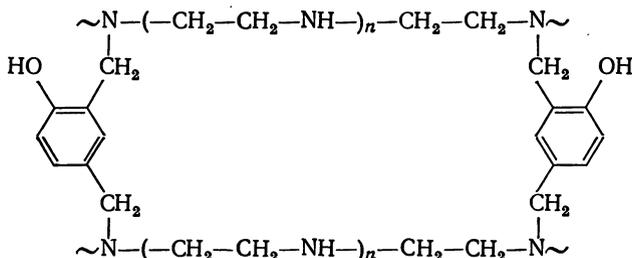
Этот метод получил наибольшее распространение.

Слабоосновные аниониты

Слабоосновные аниониты поликонденсационного типа являются одним из наиболее распространенных видов ионитов. По

масштабам производства они занимают второе место после сильнокислотных катионитов.

Слабоосновный анионит АН-2Ф



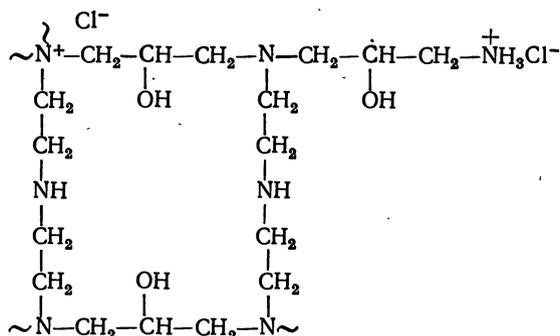
получают конденсацией полиэтиленполиамина, фенола и формальдегида в солянокислой среде. Анионит достаточно стоек к растворам кислот и оснований, а также к кислороду, растворенному в воде.

Слабоосновные аниониты можно получать также поликонденсацией меламина, гуанидина и карбамида с формальдегидом.

Дальнейшее повышение степени ионизации функциональных групп достигается конденсацией этилендиамина или полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином. Таким образом получают анионит ЭДЭ-10П, обладающий способностью поглощать слабо диссоциированные кислоты.

Высокие физико-химические характеристики имеет слабоосновный полифункциональный анионит АН-31, который получают поликонденсацией эпихлоргидрина, аммиака и полиэтиленполиаминов. Он содержит алифатические вторичные аминогруппы и 10—15% алифатических третичных аминогрупп.

Строение этого анионита может быть представлено следующим образом:



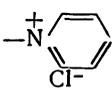
Аниониты полимеризационного типа

Для получения этой группы анионитов широко используются сополимеризация исходных мономеров, содержащих ионогенные группы, с диенами и полимераналогичные превращения сополи-

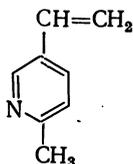
меров стирола с дивинилбензолом или других сополимеров, не содержащих ионогенных групп.

В качестве сырья в производстве анионитов полимеризационного типа используются в основном стирол и дивинилбензол. Соплимер стирола с дивинилбензолом хлорметилируют монохлордиметиловым эфиром, который в свою очередь получается взаимодействием метилового спирта, формалина и хлористого водорода. Т. кип. монохлордиметилового эфира 56—60°C, $d_4^{20} = 1065 \text{ кг/м}^3$, $n_D^{20} = 1,3942$.

Сильноосновные аниониты получают при взаимодействии хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом с третичными аминами, фосфинами или дисульфидом:

Исходное сырье	Ионогенные группы
Хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом и триметиламин	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$
Хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом и пиридин	
Хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом и трифенилфосфин	$-\overset{+}{P}(C_6H_5)_3Cl^-$
Хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом и дисульфид	$-\overset{+}{S}(R)_2Cl^-$

Все большее применение в последние годы для синтеза слабо- и сильноосновных анионитов находит мономер 2-метил-5-винилпиридин:



В качестве сшивающих агентов при получении анионитов используют также дивинилпиридин, триэтиленгликольдиметакрилат, диизопропенилбензол.

В зависимости от назначения аниониты полимеризационного типа могут быть получены на основе гелевой и макропористой структур исходного сополимера.

Сильноосновные аниониты

В производстве сильноосновных анионитов полимеризационного типа наиболее широкое применение находят сополимеры стирола с дивинилбензолом. Азотсодержащие аниониты, полученные на их основе, отличаются высокой механической прочностью и химической стойкостью. Ионогенные группы анионита, жестко связанные с молекулярной сеткой полимера, представлены обычно алкилзамещенными производными гидроксида аммо-

ния. Таким образом, эти аниониты являются своеобразной группой высокомолекулярных четвертичных аммониевых оснований или их солей общей формулы $RR'R''R'''\text{N}^+\text{An}^-$, у которых одним из радикалов R является остаток сополимера стирола с дивинилбензолом, а другими радикалами являются простейшие алкилы и арилы (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , HOCH_2CH_2 и др.). Макромолекулы сильноосновных анионитов могут содержать некоторое количество слабоосновных групп.

Сильноосновные аниониты могут также быть получены N-алкилированием сополимеров винилпиридинов (или винилхинолинов) с дивиниловыми мономерами и сополимеризацией ониевых солей с дивиниловыми мономерами.

Технологический процесс получения сильноосновного азотсодержащего анионита АВ-17 на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (рис. XXV.2) состоит из стадий подготовки исходного сырья, хлорметилирования сополимера; отжима и промывки сополимера, аминирования хлорметилированного сополимера; фильтрования и промывки полученного анионита с последующей нейтрализацией промывных вод, упаковки готового продукта.

В реактор хлорметилирования 2 из сборника 1 с помощью сжатого азота загружается монохлордиметилвый эфир. Затем при перемешивании в реактор вводят сополимер и хлорид цинка, являющийся катализатором процес-

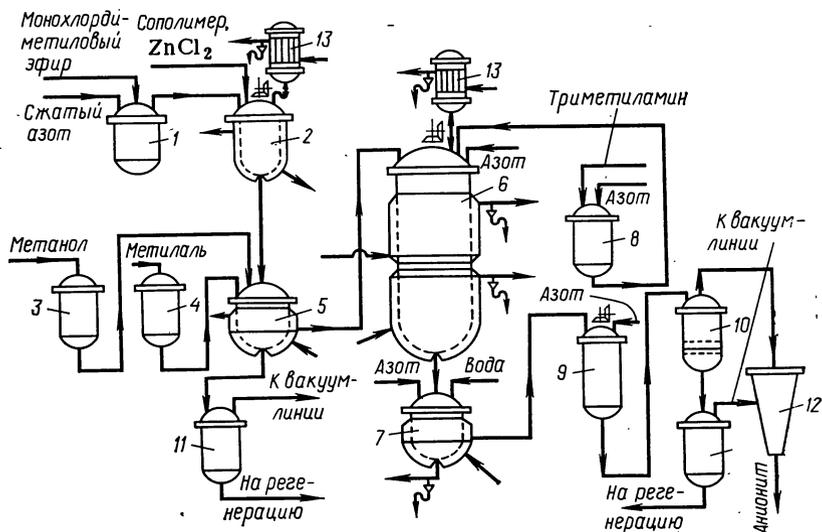
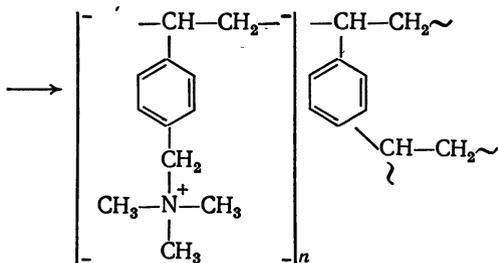


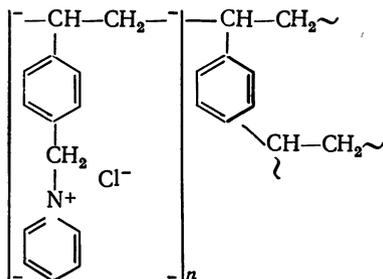
Рис. XXV.2. Схема процесса производства сильноосновного анионита АВ-17 полимеризационного типа:

1, 3, 4, 8 — мерники; 2 — реактор хлорметилирования; 5, 7 — друк-фильтры; 6 — реактор аминирования; 9 — промежуточная емкость; 10 — нутч-фильтр; 11 — вакуум-сборники; 12 — бункер анионита; 13 — холодильник.

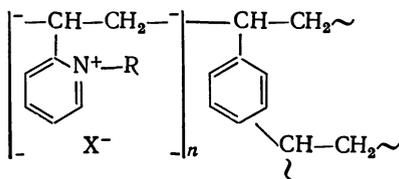


По окончании процесса аминирования реакцию смесь охлаждают до 20—30 °С и сливают во второй друк-фильтр 7, в котором полимер отжимают от маточника азотом. Затем анионит многократно промывают деминерализованной водой до нейтральной реакции и перекачивают в виде пульпы в промежуточную емкость с мешалкой 9, а затем на нутч-фильтр 10. Из нутч-фильтра маточник поступает в вакуум-сборник 11, а анионит транспортируется в вакуум-бункер 12, откуда поступает на упаковку.

Аминированием хлорметирированного сополимера стирола с дивинилбензолом пиридином получают промышленный анионит АВ-18:



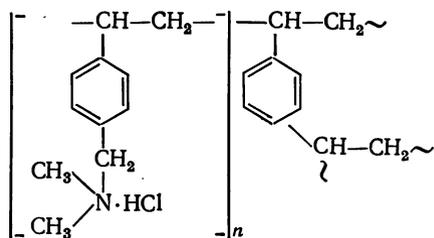
Сильноосновные аниониты полимеризационного типа могут быть также получены путем N-алкилирования сополимеров винилпиридинов с дивиниловыми мономерами. Такие аниониты на основе сополимеров 2-винилпиридина с дивинилбензолом имеют строение:



Слабоосновные аниониты

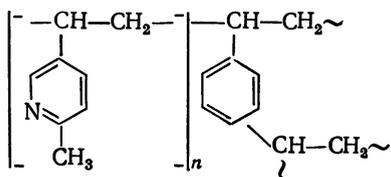
В настоящее время синтез слабоосновных анионитов путем химических превращений сополимеров стирола с дивинилбензолом находит широкое практическое применение. Аниониты со слабоосновными аминогруппами получают различными способами, например хлорметирированием исходных сополимеров и последующим аминированием первичными или вторичными ами-

нами. Так, при аминировании диметиламиноом получают анионит АН-18 следующего строения (солевая форма)



Слабоосновный анионит АН-15 получают нитрованием сополимера стирола с дивинилбензолом азотной кислотой и последующим восстановлением нитрогрупп до аминогрупп металлическим оловом и кипящей соляной кислотой. Однако этот способ связан с необходимостью использования агрессивных веществ, вызывающих частичную деструкцию сополимера, поэтому промышленного применения он не получил.

Перспективным является метод синтеза слабоосновных анионитов путем сополимеризации винилпиридинов и винилхинолинов с дивиниловыми мономерами — дивинилбензолом, дивинилпиридином, диметакриловыми эфирами гликолей и др. Аниониты этого типа могут быть получены в одну стадию — сополимеризацией исходных мономеров. Например, сополимеризацией 2-метил-5-винилпиридина с дивинилбензолом получают слабоосновный анионит АН-25 следующего строения:



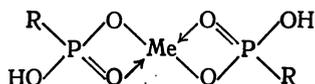
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ ИОНИТЫ

К комплексообразующим ионитам относятся полимеры, функциональные группы которых могут образовывать донорно-акцепторные (координационные) связи с ионами, атомами или молекулами, находящимися с ними в контакте.

Комплексообразующие иониты получают теми же способами, что и универсальные иониты.

Полимеры с одними и теми же функциональными группами могут проявлять себя в зависимости от условий проведения процесса как обычные и как селективные комплексообразующие иониты. Так, ионообменные материалы, содержащие фосфорнокислые группы, проявляют себя и как сильнокислотные катиониты, и как селективные к ряду металлов сорбенты. В таких катионитах при взаимодействии с катионами металлов

(UO_2^{2+} , Fe^{3+}) наряду с процессом ионного обмена происходит образование хелатных группировок:



Аналогичная картина наблюдается и для карбоксильных катионитов, которые имеют в 50—100 раз большие константы обмена двухвалентных катионов, чем ионов Na^+ и K^+ .

Практически все слабоосновные аниониты способны к реакциям комплексообразования. Наличие неподеленной пары электронов у атома азота ионогенных групп обеспечивает образование координационной связи и проявление селективных свойств.

Процесс комплексообразования определяется не только наличием соответствующих функциональных групп, но и рядом физических факторов.

Способность к образованию комплексов сильно зависит от макромолекулярной структуры ионита. Чем жестче полимерный каркас тем большие пространственные затруднения создаются при образовании комплексов, имеющих значительный объем.

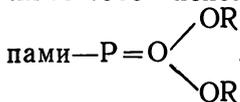
Создание ионитов макросетчатой, макропористой, изопористой структур дает возможность выбора определенного полимерного каркаса для осуществления процесса хемосорбции с достаточной полнотой.

К комплексообразующим ионитам принадлежат фосфор-, азот-, кислород- и серусодержащие сорбенты, значительная группа полиамфолитов различного строения и другие полифункциональные иониты.

Для широкого класса комплексообразующих сорбентов, нашедших практическое применение в процессах гидрометаллургии и атомной энергетики, химической и медицинской промышленности, характерно наличие функциональных групп $=\text{S}$, $\equiv\text{N}$, $\equiv\text{P}=\text{O}$, $=\text{C}=\text{O}$, $\equiv\text{As}$.

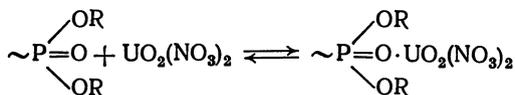
Полиамфолиты содержат в составе макромолекул группы кислотного и основного характера. Такое сочетание функциональных групп обеспечивает процесс ионного обмена по кислотным группам при поглощении катионов металлов из растворов, а также дополнительную координационную связь атома азота аминогрупп полимера с металлом.

Особую группу комплексообразующих сорбентов представляют собой неионогенные фосфорсодержащие полимеры с группами

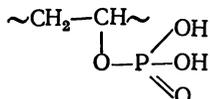


Таким полимерам не свойствен ионообменный механизм сорбции, они образуют комплексы с солями не-

которых металлов по схеме

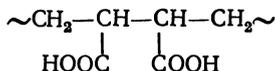


Для получения катионитов с P—O—C-связями в качестве гидроксилсодержащих полимеров чаще всего используют поливиниловый спирт и природные полимеры — целлюлозу, крахмал и др. Так, путем обработки поливинилового спирта различными фосфорилирующими агентами (POCl₃, H₃PO₄) получены катиониты с фосфатными группами:



К комплексообразованию с катионами металлов способны и слабоосновные аниониты полимеризационного типа.

К кислородсодержащим комплексообразующим ионитам относятся слабокислотные карбоксилсодержащие катиониты полимеризационного типа (КБ-2) с соседними карбоксильными группами:



Такие катиониты обладают повышенной избирательностью к поливалентным металлам.

Серусодержащие полимеры с тиольными и тионными группами также относятся к селективным ионитам и могут быть использованы для извлечения металлов, образующих трудно растворимые в воде сульфиды.

Полиамфолиты, как и обычные иониты, могут быть получены методом поликонденсации, полимеризации и полимераналогичных превращений.

Полиамфолиты могут содержать сильно- или слабокислотные (КУ или КБ) и высоко- или низкоосновные группы (АВ или АН).

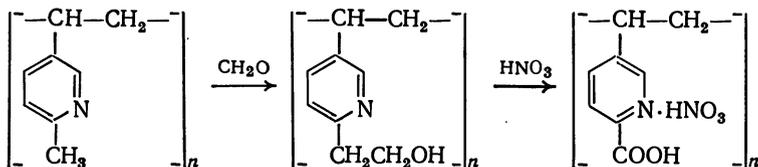
Полиамфолиты полимеризационного типа получают путем сополимеризации винилпиридинов, ненасыщенных кислот и дивинилбензола (полиамфолиты АНКБ). Полиамфолиты, содержащие высокоосновные и слабокислотные группы (АВКБ), можно получить путем N-алкилирования пиридинового цикла данного сополимера.

Сополимеризацией стирола, метакриловой кислоты и дивинилбензола получен карбоксилсодержащий катионит, после хлорметилирования и последующего аминирования образуется полиамфолит АВКБ.

Однако метод получения полиамфолитов с функциональными группами противоположного знака, расположенными на зна-

чительном расстоянии друг от друга, является менее перспективным по сравнению с методом синтеза полимеров с близко расположенными ионогенными группами кислотного и основного характера. В последнем случае амфотерный ионит имеет большую способность к комплексообразованию с рядом соединений за счет менее выраженных стерических препятствий.

В промышленности выпускают полиамфолит АНКБ-2, получаемый методом полимераналогичных превращений сополимера 2-метил-5-винилпиридина с дивинилбензолом. Сополимер обрабатывают формальдегидом, получая 2-этанолпиридиновое производное, которое переводят в NO_3 -форму и окисляют этанольные группы в карбоксильные азотной кислотой:



К группе аминоди- и аминотрикислотных полиамфолитов следует отнести ионообменники с функциональными группами N-уксусных кислот, нашедших широкое применение в аналитической химии.

Полимеризационные полиамфолиты с группами иминодиуксусной кислоты получают путем обработки хлорметилированного сополимера аммиаком и хлорацетатом, иминодиацетонитрилом с последующим омылением, диэтиловым эфиром иминодиуксусной кислоты с последующим омылением, диэтаноламином с последующим окислением и др.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Окислительно-восстановительные полимеры, называемые также *редокс-полимерами* или *электронообменными полимерами*, способны переносить электроны, т. е. «обменивать» их с другими ионами или молекулами. Схематично этот процесс может быть представлен в следующем виде:

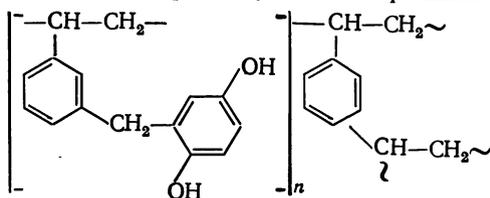


Окислительно-восстановительные полимеры получают методами поликонденсации, полимеризации и полимераналогичных превращений.

Поликонденсацией получают редокс-полимеры на основе гидрохинона, антрахинона, нафтохинона, тиофенолов и альдегидов (формальдегид, ацетальдегид).

Полимеризацией получают редокс-полимеры на основе винилгидрохинонов и дивиниловых мономеров.

Наиболее распространенным является метод полимераналогичных превращений, например при действии гидрохинона на хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом получается редокс-полимер следующего строения:



Синтез сульфгидрильных редокс-полимеров с SH-группами основан на восстановлении сульфохлорированных сополимеров стирола.

Свойства и применение ионитов

Одними из наиболее важных показателей свойств ионитов являются концентрация ионогенных групп и обменная емкость. Обменная емкость определяется количеством функциональных групп, способных к ионному обмену, в единице массы воздушно-сухого или единице объема набухшего ионита. Она соответственно выражается в мэкв/г или мэкв/см³.

Различают *полную* и *равновесную* обменную емкость. Под полной обменной емкостью (ПОЕ) понимают максимальную способность ионита к ионному обмену в соответствии с концентрацией функциональных групп в полимере. Значение полной обменной емкости для данного образца ионита является постоянной величиной. Процесс ионного обмена является равновесным, поэтому значение равновесной обменной емкости не может быть постоянной величиной для данного ионита.

Существует два основных метода определения обменной емкости ионитов: статический и динамический. При статическом методе навеску ионита приводят в контакт с определенным объемом раствора до установления равновесия, при динамическом — раствор пропускают через колонку, наполненную ионитом.

Для характеристики динамических показателей при сорбции в колонке используют полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ), которая равна статической обменной емкости, и ди-

намическую обменную емкость до проскока извлекаемого компонента (ДОЕ).

Одним из важнейших свойств ионитов является их способность к набуханию в воде и органических растворителях. Основная часть сорбционных процессов осуществляется из водных сред. Степень набухания ионита в воде зависит от свойств ионита и состава раствора. К числу основных свойств ионита, определяющих его отношение к воде, относятся степень поперечного сшивания макромолекулярного каркаса, концентрация ионогенных групп в фазе ионита и соответственно, значение его емкости, степень ионизации функциональных групп и их способность к гидратации. Поглощенную набухшим ионитом воду делят на гидратную и «свободную». Набухание ионита зависит также от концентрации раствора и значения его рН.

Способность ионита к набуханию связана с его механической прочностью (осмотической стабильностью). Набухание приводит к растрескиванию гранул в процессе их эксплуатации.

Степень набухания оценивается разностью удельных объемов набухшего и сухого ионитов и выражается в мл/г.

Весьма важной величиной, характеризующей процесс сорбции, является коэффициент распределения K_p (весовой или объемный), который определяется отношением концентраций ионов в ионите C_R и равновесном растворе C_S .

Эффективность обмена для ионообменных процессов определяется константой обмена $K_{обм}$ по закону действующих масс:

$$K_{обм} = \frac{[C_R]^{1/n} [H]}{[C_S]^{1/n} (S - C_R)}$$

где S — максимальная вязкость ионита; n — число функциональных групп, взаимодействующих с одним ионом металла.

Одним из наиболее важных свойств ионитов является селективность, т. е. способность избирательно сорбировать из растворов некоторые ионы или группы ионов. Селективность ионитов определяется типом ионогенных групп, количеством поперечных сшивающих связей, размером пор и составом раствора, находящегося в контакте с ионитом.

Селективность ионитов, как правило, возрастает с увеличением заряда иона. Так, ионы Fe^{3+} сорбируются сильнее, чем Mg^{2+} , а ионы Mg^{2+} — в большей степени, чем Na^+ . Селективность в ряду ионов одинакового заряда возрастает с увеличением радиуса иона (без учета гидратированной воды).

Иониты очень часто предназначаются для эксплуатации в агрессивных средах и при повышенных температурах, что вызывает необходимость предварительной оценки химической и термической стойкости ионита. Химическая стойкость определяется изменением сорбционных характеристик ионита (обменной емкости), типа ионогенных групп, а также механической прочности при действии агрессивных сред во времени.

При определении химической стойкости ионитов обычно исследуют их поведение при термическом гидролизе в воде при действии кислот, щелочей, окислителей, органических растворителей.

Как правило, поликонденсационные иониты с высокополярными связями в основной цепи имеют худшие показатели химической стойкости, чем полимеризационные иониты.

При термическом гидролизе в воде карбоксильные и полистиролфосфоновокислотные катиониты обладают большей стойкостью по сравнению с сульфокатионитами.

Аниониты в большей степени, чем катиониты, склонны к необратимым процессам при термическом гидролизе. Из анионитов более высокой стойкостью обладают слабоосновные аниониты на основе винилпиридинов. Наименьшую химическую стойкость имеют сильноосновные аниониты.

Все более широкое применение находят ионообменные материалы в процессах получения ядерного горючего, топливного сырья, переработки облученного топлива и других. В связи с этим возникла необходимость синтеза ионитов, обладающих достаточной радиационной стойкостью. Такие иониты применяют для выделения и очистки радиоактивных изотопов, а также для очистки радиоактивных сточных вод и водоподготовки в ядерных реакторах.

Радиационная стойкость определяется дозой поглощенного радиоактивного излучения, при которой необратимые радиационно-химические изменения в ионитах не оказывают заметного влияния на их свойства. Для органических высокомолекулярных ионитов радиационная стойкость находится в пределах от 10^6 до 10^9 — 10^{10} рад.

В процессе эксплуатации происходит измельчение ионитов, обусловленное недостаточной *осмотической устойчивостью*, под которой понимают поведение зерен ионитов при набухании и переходе из одной ионной формы в другую («дыхание» ионитов). В ионообменных колоннах создается различное давление, что вызывает механическое напряжение зерен и их растрескивание.

Срок службы ионитов в процессах водоподготовки колеблется от 2 до 10 лет. В агрессивных средах условия эксплуатации являются несравненно более жесткими, и соответственно, срок действия ионитов значительно сокращается.

Области использования ионитов весьма разнообразны. Одной из наиболее важных областей использования ионитов является энергетическое хозяйство, особенно водоподготовка.

С помощью окислительно-восстановительных полимеров из воды удаляют растворенный в ней кислород, вызывающий коррозию аппаратуры котлов.

Для деминерализации воды на электростанциях широко используются синтетические катиониты и аниониты, из которых наиболее широко применяются сильнокислотные сульфокатио-

ниты (типа КУ-2) и сильноосновные аниониты (типа АВ-17) на основе сополимеров стирола и дивинилбензола.

В гидрOMETаллургии наряду с ионитами все большее значение приобретают селективные комплексообразующие сорбенты. Экстрагенты и иониты применяются для извлечения редкоземельных элементов.

Сравнительно новой областью применения ионитов является гальваностегия.

С успехом используются иониты для извлечения благородных металлов из производственных отходов, промывных и сбросных вод. Большие перспективы открываются при применении ионитов в гидрOMETаллургии золота. Проводятся работы по извлечению урана и золота из морской воды.

Одной из важных областей применения ионитов в пищевой промышленности является рафинация диффузионных соков в сахарном производстве. Иониты используют также в крахмалопаточном производстве, при очистке сахаросодержащих растворов, получаемых в результате гидролиза древесины, в производстве дрожжей. Ионитами очищают глюкозу, фруктозу, желатин, глицерин и другие пищевые продукты.

Особенно важное значение иониты приобрели в процессах обезвреживания промышленных сточных вод от солей металлов, фенола и его производных, цианистых, мышьяковистых и сернистых соединений.

Все большее применение находит ионитовая очистка газовых выбросов промышленных предприятий. Наряду с гранулированными ионитами для этих целей можно использовать ионообменные ткани и волокна.

Широко используют катиониты, аниониты и полиамфолиты в качестве катализаторов ряда химических процессов. Ионообменный синтез позволяет получать электролиты различных классов с разнообразными свойствами.

Большое значение имеют иониты в аналитической химии.

Окислительно-восстановительные полимеры и электроноионообменники находят применение в качестве антиоксидантов, для удаления растворенного в воде кислорода и др.

Широко используются иониты в производстве антибиотиков. В медицине иониты используются для извлечения из крови токсических веществ (так называемый метод гемосорбции).

РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

В последние годы большое значение приобрели растворимые полиэлектролиты с линейной формой макромолекул, которые могут использоваться в качестве флокулянтов, коагулянтов, осадителей для очистки промышленных сточных вод, в гидрOMETаллургии цветных и редких металлов, в процессах водоподготовки.

Водорастворимые полимерные электролиты являются хорошими антистатиками, пленкообразующими материалами.

По характеру ионогенных групп растворимые полиэлектролиты, так же, как и нерастворимые иониты, делятся на полиэлектролиты *анионного типа (катиониты)*, *катионного типа (аниониты)* и *полиамфолиты*, содержащие одновременно кислотные и основные ионогенные группы.

К полиэлектролитам анионного типа относятся полиакриловая, полиметакриловая кислоты и их соли, сополимеры малеинового ангидрида, например с винилацетатом или стиролом, сополимеры итаконовой кислоты, поливинилсульфоуксусная кислота, полистиролсульфоуксусная кислота и ее соли, карбоксиметилцеллюлоза, полиальгинат натрия, гликолят крахмала и т. д.

К полиэлектролитам катионного типа относятся полиэтиленимин, полидиметиламиноэтилметакрилат, полиаминостирол, поливинилпиридины и соли поливинилпиридиния, полимерные четвертичные аммониевые соли и т. д.

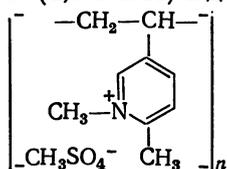
Из полиэлектролитов, получаемых путем полимеризации мономеров с ионогенными группами, наибольшее практическое применение нашли натриевые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот и сополимеры малеинового ангидрида с винилацетатом, метилвиниловым и другими простыми виниловыми эфирами.

Наиболее распространенным способом синтеза водорастворимых полиэлектролитов является химическая модификация полимеров, позволяющая ввести в их состав ионогенные группы. Например, сульфированием полистирола получают водорастворимый полиэлектролит анионного типа — полистиролсульфоуксусную кислоту.

Водорастворимые полиэлектролиты катионного типа получают в промышленности хлорметилированием полистирола монохлордиметиловым эфиром и последующим аминированием триметиламином.

Технологический процесс получения такого водорастворимого анионита состоит из стадий хлорметилирования полистирола, осаждения и промывки полимера, аминирования хлорметилированного полимера.

В настоящее время разработан технологический процесс получения водорастворимого катионного флокулянта ППС, представляющего собой продукт полимеризации соли на основе 2-метил-5-винилпиридина (2,5 МВП) и диметилсульфата (ДМС):



Этот флокулянт может быть синтезирован как в виде 45—60%-ного водного геля, так и в виде сухого продукта, содержа-

шего 93—95% полимера. Сухой флокулянт можно получать методами термической, суспензионной и радиационной полимеризации исходной соли 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (МВП ДМС).

Разработан технологический процесс получения катионных водорастворимых полиэлектролитов методом радикальной полимеризации мономерных винилпиридиниевых солей (2,5 МВП·C₂H₅Bг, 4 ВП·C₂H₅Bг) без их промежуточного выделения, т. е. в одну стадию получают соль и полимеризуют ее.

Разработан способ получения водорастворимых полиэлектролитов катионного типа путем галоидалкилирования полиаминоэфиров акриловой и метакриловой кислот.

Свойства и применение водорастворимых полиэлектролитов

Полиэлектролиты, являясь одновременно и полимерами, и электролитами, обладают рядом особенностей, обуславливающих их поведение в растворах.

Одной из таких особенностей является так называемое полиэлектролитное набухание, которое обуславливается электростатическим отталкиванием одноименно заряженных звеньев полимерной цепи. В результате происходит разворачивание клубков макромолекул и увеличение их линейных размеров. Добавление низкомолекулярной соли (КВг, КСl) подавляет диссоциацию ионогенных групп полиэлектролита.

Наличие заряженных групп на полимерной цепи влияет не только на гидродинамические, но и на электрохимические свойства растворов полиэлектролитов.

Сравнение эквивалентной электропроводности мономерных винилпиридиниевых солей и полимеров на их основе при одной и той же концентрации раствора показало, что электропроводность полисолей значительно ниже.

Методы исследования свойств полиэлектролитов весьма разнообразны. Для их оценки используются как широко известные методы исследования полимеров линейного строения, так и электрохимические методы, применяемые для изучения низкомолекулярных электролитов.

Водорастворимые полиэлектролиты находят широкое применение в самых различных областях науки и техники.

Одной из основных областей использования полиэлектролитов в качестве флокулянтов, коагулянтов и осадителей является водоподготовка и очистка промышленных и сточных вод от коллоидных, минеральных и органических загрязнений.

Огромный интерес представляет использование водорастворимых полиэлектролитов в гидрометаллургии цветных и редких металлов.

В последнее время уделяется большое внимание синтезу и исследованию полиэлектролитных комплексов. Их получают

смешением противоположно заряженных полиэлектролитов, например, поливинилбензилтриметиламмонийхлорида и полистиролсульфоната натрия в растворе, содержащем смесь воды, водорастворимого органического растворителя и низкомолекулярного электролита (HCl, HBr). Из образующегося прозрачного раствора при охлаждении, испарении органического растворителя или нейтрализации электролита образуются твердые неплавкие и нерастворимые гели, обладающие полупроводниковыми свойствами, что позволяет их использовать в электротехнической промышленности.

Вследствие высокой биологической совместимости комплексы сильных полиэлектролитов широко применяются в медицине.

Водорастворимые полиэлектролиты благодаря высоким электрохимическим показателям могут применяться в качестве антистатических препаратов в кино- и фотопромышленности.

ИОНИТОВЫЕ МЕМБРАНЫ

Ионитовые мембраны представляют собой тонкие пленки, состоящие из нерастворимого ионита или из инертного связующего и ионита.

Различают два типа мембран: *гомогенные*, или *однофазные мембраны*, ионообменный компонент которых представляет собой сплошную непрерывную фазу и *гетерогенные*, или *двухфазные мембраны* с ионообменным компонентом, диспергированным в инертном связующем.

Промежуточное положение занимают *интерполимерные мембраны*, получаемые совмещением ионита и связующего.

Благодаря простоте технологического процесса и доступности исходных компонентов наибольшее промышленное применение находят гетерогенные ионитовые мембраны.

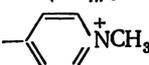
Наиболее перспективным типом мембран являются гомогенные ионитовые мембраны. Они обладают наиболее высокими физико-механическими и электрохимическими характеристиками.

Гетерогенные ионитовые мембраны

Первые гетерогенные мембраны на основе отечественных ионитов были получены в 50-х годах. В качестве связующих использовали различные термопласты — поливинилхлорид, полиизобутилен, полиэтилен и др. Технологический процесс получения гетерогенных мембран основан на введении измельченного ионита в расплавленный полиэтилен.

Процесс состоит из стадий отмывки ионита от примесей, его сушки, измельчения, приготовления смеси с гранулированным полиэтиленом, вальцевания смеси, каландрования и армирова-

Таблица XXV.1. Ассортимент катионитовых и анионитовых гетерогенных мембран

Марка мембраны	Ионогенная группа	Марка и содержание ионита, %	Армирующая ткань
Катионитовые гетерогенные мембраны			
МК-40	$-\text{SO}_3\text{H}$	КУ-2,65	Капрон
МК-40Л	$-\text{SO}_3\text{H}$	КУ-2, 60	Лавсан
МК-41	$-\text{PO}_3\text{H}_2$	КФ-1, 65	Капрон
МК-42	$-\text{COOH}$	КБ-4, 60	»
Анионитовые гетерогенные мембраны			
МА-40	$-\overset{+}{\text{N}}\equiv, \text{N}\equiv, \text{NH}=\overset{+}{\text{N}}$	ЭДЭ-10П, 55	Капрон
МА-41	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	АВ-17, 65	»
МА-41Л	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	АВ-17, 60	Лавсан
МА-43Л		АВ-23, 60	»

ния пленки, получения заготовки ленты и прессования мембраны.

Набухший ионит отмывают от железа 6%-ным раствором соляной кислоты и от органических примесей 10%-ным раствором едкого натра. Затем его промывают деионизированной водой, отжимают на centrifуге до влажности не более 50% и сушат при 80—100 °С до остаточной влажности 5%. Высушенный ионит измельчают до получения частиц размером 50 мкм.

Далее ионит смешивают с гранулированным полиэтиленом, смесь вальцуют при 135—140 °С и каландруют с одновременным двусторонним армированием капроновой тканью. Ленту охлаждают до 20 °С, разрезают на заготовки и прессуют при 120—130 °С и давлении 20 МПа в течение 30 мин.

Ассортимент, выпускаемых в Советском Союзе катионитовых и анионитовых гетерогенных мембран, приведен в табл. XXV.1.

Мембраны имеют размеры 150×50 см при толщине 0,7—0,8 мм в набухшем состоянии.

Разработана технология получения биполярных гетерогенных мембран путем спрессовывания анионитовых и катионитовых вальцованных мембран.

Гомогенные ионитовые мембраны

По способу получения гомогенные ионитовые мембраны подразделяются на три группы: поликонденсационные, полимеризационные, активированные, т. е. получаемые модификацией инертных полимерных пленок.

Поликонденсационные мембраны получают в две стадии: вначале синтезируют низкомолекулярные продукты поликонденсации, а затем отверждают их в виде пластин.

Для получения катионитовых мембран могут быть использованы фенолсульфоокислота и формальдегид, для анионитовых — продукты конденсации полиэтиленполиаминов, *m*-фенилен- и этилендиаминов с формальдегидом и эпихлоргидрином.

Эти мембраны имеют низкие электрохимические показатели и недостаточную механическую прочность.

Полимеризационные мембраны получают полимеризацией или сополимеризацией виниловых мономеров, содержащих функциональные группы. При получении таких мембран часто применяют винилпиридины; для получения сильноосновных анионитовых мембран поливинилпиридины алкилируют галогеналкилами, диметилсульфатом и др.

В последнее время все большее внимание уделяется активированным гомогенным мембранам, которые получают путем химической активации инертных пленок. Такие мембраны можно получать тремя путями: модификацией пленочных материалов, содержащих активные группы, химической активацией полимерных пленок и прививкой виниловых мономеров к инертному термопластичному полимеру.

По первому способу получают так называемые матричные мембраны, для чего используют, например, пленки из сополимеров стирола с бутадиеном, которые хлорметируют и аминируют или сульфатируют. По второму способу мембраны получают путем аминирования галогенсодержащих (например, поливинилхлоридных) пленочных материалов. Весьма перспективным является третий способ, позволяющий получать селективные мембраны с заданными свойствами. Такие мембраны получают радиационно-химической и химической прививкой мономеров к полиолефиновым пленкам и фторсодержащим полимерам с последующей модификацией привитого полимера.

Разработаны способы получения гомогенных ионитовых мембран путем модификации привитого полимера стирола к сополимеру тетрафторэтилена и винилиденфторида или к сополимеру гексафторэтилена и винилиденфторида. Исходные пленочные материалы обладают высокой механической прочностью и химической стойкостью.

Сульфированием привитого полистирола получают гомогенные катионитовые мембраны, хлорметилированием и последующим аминированием — гомогенные анионитовые мембраны.

Гомогенные ионитовые мембраны имеют следующие характеристики:

Статическая обменная емкость по 0,1 н. растворам NaOH или HCl, мэкв/г	2,2 ± 0,2
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м, не более	1,5
Селективность, %, не менее	98
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, не менее	10
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	30

К гомогенным мембранам можно отнести и интерполимерные мембраны, поскольку в них макромолекулы ионита и тер-

мопласта тесно переплетены между собой. Однако отсутствие химической связи между ними приводит к вымыванию ионообменного компонента в процессе эксплуатации мембраны. Интерполимерные мембраны не нашли пока промышленного применения.

Свойства ионитовых мембран и их применение

Одним из важнейших свойств мембран является *селективность*, которая оценивается путем сравнения числа переноса ионов в мембране с числом переноса тех же ионов в свободном растворе. Основными характеристиками мембраны, влияющими на ее селективность, являются обменная емкость и влагосодержание. *Обменная емкость* мембраны выражается числом миллиэквивалентов противоиона, отнесенным к единице массы мембраны (в Н- или ОН-форме), отмытой и высушенной до постоянной массы. *Влагосодержание* выражается количеством воды в процентах от обработанной таким же образом массы мембраны.

Разность потенциалов, возникающая на границе поверхность мембраны — раствор электролита, называется *потенциалом Доннана*.

Электропроводность мембраны зависит от концентрации фиксированных зарядов, т. е. от обменной емкости. Физическая структура мембраны (однородность, степень пористости) оказывает существенное влияние на электропроводность, которая резко снижается с увеличением валентности противоиона и увеличивается при повышении концентрации и температуры растворов.

Ионитовые мембраны предназначены для получения химически чистых веществ с помощью электродиализа. Гетерогенные ионитовые мембраны широко применяются в электрохимических процессах опреснения природных вод для получения как питьевой воды, так и для вод глубокого обессоливания.

Ионитовые мембраны применяются для обессоливания промышленных вод, при электрохимической регенерации отработанных растворов, в пищевой промышленности, при электролитическом извлечении благородных металлов из растворов и др.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ИОНИТОВ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В производстве ионитов поликонденсационного типа применяются в основном те же исходные вещества, которые используются при получении фенолальдегидных, аминокальдегидных, эпоксидных и других полимеров. Наибольшее применение находят фенолы, альдегиды, моно- и диамины, полиэтиленполиамины, эпихлоргидрин и др. Токсические свойства этих веществ и меры предосторожности при работе с ними указаны в соответствующих главах книги.

При получении ионитов полимеризационного типа в качестве исходных мономеров наиболее широко используются стирол, дивинилбензол, метилметакрилат, 2-метил-5-винилпиридин и некоторые другие. Свойства стирола и метилметакрилата рассмотрены в соответствующих главах.

Пары дивинилбензола оказывают наркотическое и сильное раздражающее действие, влияют на кроветворные и пищеварительные органы, вызывают заболевание печени. Предельно допустимая концентрация паров дивинилбензола в воздухе производственных помещений составляет 5 мг/м³.

2-Метил-5-винилпиридин имеет резкий неприятный запах, вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и органов дыхания. Длительное воздействие его паров вызывает дерматиты и экземы. Предельно допустимая концентрация 2-метил-5-винилпиридина в воздухе производственных помещений равна 2 мг/м³.

Смесь паров 2-метил-5-винилпиридина с воздухом взрывоопасна; концентрационные пределы воспламенения составляют 1,8—12,4% (об.). В связи с этим на всех стадиях процесса производства анионитов на основе 2-метил-5-винилпиридина должен быть обеспечен сильный отсос выделяющихся паров. Все работы с 2-метил-5-винилпиридином следует проводить в резиновых перчатках.

При синтезе анионитов полимеризационного типа широко применяется в качестве галогеналкилирующего средства монохлордиметиловый эфир. Этот эфир дымит на воздухе с выделением соляной кислоты, очень токсичен, горюч и взрывоопасен. Его пары болезненно действуют на дыхательные пути, глаза, вызывают серьезные поражения легких, а при больших концентрациях могут привести к летальному исходу. Предельно допустимая концентрация монохлордиметилового эфира в воздухе составляет 0,5 мг/м³.

Для аминирования хлорметилированных сополимеров используют первичные, вторичные и третичные амины. Особые меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с триметиламином и пиридином. Токсические свойства пиридина близки к токсическим свойствам 2-метил-5-винилпиридина. Триметиламин при комнатной температуре является газом; его т. кип. равна 2,8—3,8 °С. Он горюч и взрывоопасен. Запах триметилamina очень неприятен и долго не выветривается из одежды. Триметиламин действует на центральную нервную систему, попадая на кожу, вызывает ожоги. Предельно допустимая концентрация в воздухе составляет 5 мг/м³.

В качестве сульфлирующих агентов при производстве сульфокатионитов полимеризационного типа используют серную и хлорсульфоновую кислоты. Поскольку набухание сополимера стирола с дивинилбензолом осуществляется в дихлорэтано, эти процессы относят к категории огне- и взрывоопасных [температу-

ра вспышки паров дихлорэтана 9 °С, пределы взрываемости 6,2—16,0% (об.)].

Серная кислота при попадании на кожу вызывает ожоги, а пары дихлорэтана, хлорсульфоновой и соляной кислот оказывают вредное действие на организм. Поэтому необходимы надежная герметизация оборудования и магистралей, интенсивный воздухообмен в помещении. Электроприборы и электропроводка должны быть во взрывобезопасном исполнении.

В производстве ионитов применяется также ряд других горючих, взрывоопасных и токсичных растворителей — бензол, метанол и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

- Зубакова Л. Б. Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М., Химия, 1978. 183 с.
- Салдадзе К. М., Валова-Копылова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М., Химия, 1980. 256 с.
- Казанцев Е. И., Пахолков В. С., Кокошко З. Ю., Чупахин О. Н. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск. Изд. Уральского политехнического института, 1969. 149 с.
- Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., Наука, 1969. 335 с.
- Тулупов П. Е. Стойкость ионообменных материалов. М., Химия, 1984. 240 с.
- Полянский Н. Г. Катализ ионитами. М., Химия, 1973. 213 с.
- Кассиди Г. Дж., Кун К. А. Окислительно-восстановительные полимеры. М., Химия, 1967. 214 с.
- Херниг Р. Хелатообразующие ионообменники. М., Мир, 1971. 279 с.
- Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах. М., Мир, 1967. 431 с.
- Ласкорин Б. Н., Смирнова Н. М., Гантман М. Н. Ионообменные мембраны и их применение. М., Госатомиздат, 1961. 162 с.
- Егоров Е. В., Новиков П. Д. Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. М., Атомиздат, 1965. 398 с.
- Егоров Е. В., Макарова С. Б. Ионный обмен в радиохимии. М., Атомиздат, 1971. 406 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- АБС-пластики 61, 374
 Автокатализ 95
 Автоклавы 36, 39 сл.
 Азотсодержащие аниониты 531
 Аддукты 376
 Адипиновая кислота 392
 Акриламид 137
 «Акрилан» 137
 Акриловая кислота 123
 Акрилонитрил 132, 474
 Активация 493, 494, 547
 Активные центры 198
 Алкидные полимеры 351
 Алкидные смолы 13, 331
 Алкил(арил)хлорсиланы 436, 437, 450
 Аллиловые эфиры 361
 Аллиловый спирт 351, 489
 Алюминийсодержащие полимеры 447
 Аминирование 533, 547, 549
 Аминопласты 316, 324, 325
 Амины 375
 Аммонолиз 449
 Амфотерные иониты 518
 Анид 385
 Анилин 328
 Анилиноформальдегидные полимеры 328
 Аниониты 518, 528, 543
 поликонденсационного типа 529
 полимеризационного типа 530
 сильноосновные 529, 531
 слабоосновные 528, 534
 Анионная полимеризация 24, 25 сл.
 Анион-радикал 26
 Антегмит 279
 Антиоксиданты 17, 164
 Антипирены 450
 Аппараты
 «идеального» смешения 76
 для полимеризации 68
 Асбомассы 276
 Асботекстолиты 283, 288
 Ацеталирование 483, 484
 Ацетальные смолы 172
 Ацетаты целлюлозы 492, 493 сл., 516
 Ацетилирование 164, 499, 493, 494
 Ацетобутират целлюлозы 501
 Ацетон 434, 435
 Ацетопропионат целлюлозы 502

 Бакелиты 232
 Безаммиачные пресс-порошки 273
 Безобрывная полимеризация 27, 28
 Бензгуанамин 311, 323
 Бензилцеллюлоза 509
 Беспрессовый метод 85
 Бисфенол А 332, 366

 Блокированные изоцианаты 182
 Блок-сополимеры 62, 177, 470
 Блочная полимеризация 30, 64, 66, 474
 Блочно-суспензионная полимеризация 64, 472, 473
 Блочно-суспензионная сополимеризация 202, 211
 Бутадиен 474
 Буферные добавки 74, 98, 143, 306

 Вальцевание 108, 109, 267
 Вакуум-формование 343, 473, 476
 Винацетат 141, 150
 Винилиденфторид 120, 121
 Винилиденхлорид 111, 121
 Винилирование 147
 N-Винилкарбазол 151, 158
 Винилпиридины 154, 158
 Винилфторид 119
 Винилхлорид 92, 121
 Винипласт 108
 Винипроз 107
 Виол 483
 Влагосодержание 548
 Влагостойкие пресс-порошки 273
 «Внутренняя» пластификация 347
 Волокна 14, 132, 137, 277, 343, 470, 483, 521
 Волокниты 274, 444
 Вспенивающие агенты 185
 Высаливатели 399
 Вязкость 66, 104, 105, 204, 205

 Газонаполненные фенопласты 294
 Газофазная полимеризация 30, 43
 Галалит 13
 Гексаметилендиамин 392
 Гексаметилендиизоцианат 182
 Гексаметилентетрамин 257, 424, 449
 Гелевые иониты 520
 Гель-эффект 95, 203
 Гемиформали 162
 Гетерополиконденсация 223
 Гетинаксы 283, 287
 Гидроксиметилкарбамид 301
 Гидроксиметилмеламины 320
 Гидроксиметилполиамиды 406
 Гидроксиметилфенолы 236 сл., 241 сл.
 Гидролиз 369, 387, 437, 447, 493
 Гидрохинон 261
 Глицеდიловые эфиры 369
 Глицерин 351
 Глифталевые полимеры 331, 351
 «Голова к голове» 140, 428
 «Голова к хвосту» 91, 125, 140, 428
 Гомополиконденсация 223

- ω-аминокислот 385
 Гранулометрический состав 72
 Гранульная полимеризация 31
 Грануляция 76
 Графит 280
- Дегидратация 482
 Дегидрохлорирование 94, 111, 366, 367
 Деполимеризация 78, 162, 163, 473
 Деструкция 62, 131, 164, 463, 464, 493
 Диан 332, 341, 343, 345, 366, 370, 373, 380
 Диаллилфталат 490
 4,4'-Дигидроксидифенилпропан 332, 341, 343, 345, 366, 370, 373, 380
 Диизоцианат 181
 Дикарбоновые кислоты 376
 Диметилтерефталат 333, 334
 Диоксолан 159, 160
 Диспропорционирование 22
 Дифенилкарбонат 332
 4,4'-Дифенилметандиизоцианат 182
 Дифенилолпропан 332, 341, 343, 345, 366, 370, 373, 380
 Дифлон 339—341
 Диурфурилиденкетоны 425
 Диэтиленгликоль 332
 ω-Додекалактам 395
 Древеснослоистые пластики 283, 292
- Жаростойкие пресс-порошки 273
 «Живущие» полимеры 27, 28
 Жизнеспособность 374
- Заливка 190
 Замазки 433
 Замещение 460, 461, 464, 465
- Идентификация модели 454
 Изобутилен 59
 Изомеризация 464
 Изогактические полимеры 51, 55, 63, 77, 130
 Изоцианаты 181
 Ингибиторы 23, 63, 75, 133
 Инден 155
 Инициаторы 35, 40, 70, 74, 95, 98, 102, 111, 112, 119, 125—129, 133, 137, 141, 143, 145, 168, 203, 446
 Иницирование 19, 20
 Интегральные пенополиуретаны 190
 Интенсификация процесса 69
 Интерполимерные мембраны 545
 Ионитовые мембраны 517, 545
 Иониты 460, 517
 анионообменные 528
 гелевые 520
- Иониты
 катионообменные 521
 комплексообразующие 535
 с повышенной проницаемостью 520
 селективные 535
 получение 519
 Ионная полимеризация 20, 23 сл.
 Ионно-координационная полимеризация 28
 Ионные пары 23, 25
 Ионогенные группы 517, 531
 Ионмеры 58
 Ионообменные материалы 517 сл.
 Ионообменные порошки 521
 Ионы 19, 23, 25, 239
 Искусственные копалы 259
- Каландрование 108, 110, 175, 476
 Капельная полимеризация 31
 ε-Капролактам 386, 407
 Капролит 391
 Капрон 385
 «Карбамидное» шивание 186
 Карбамидоформальдегидные олигомеры 304, 452
 получение 307
 свойства 311
 Карбамидофурановые полимеры 429, 430
 Карбамиды 186, 302
 Карбениевый ион 24, 25
 Карбоксиметилцеллюлоза 508
 Карболиты 232
 Кардовые полиарилаты 347
 Катализаторы 148, 186, 412, 446, 493, 494, 498
 ионно-координационные 29
 Фриделя — Крафта 24
 Циглера — Натта 41, 46, 50—52, 63, 77
 Катиониты 518, 543
 поликонденсационного типа 522
 полимеризационного типа 523
 сильнокислотные 522, 523
 слабокислотные 523, 527
 Катионная полимеризация 24 сл.
 Каучук 15, 62, 119, 132, 202: 211: 260, 366, 431, 470, 474
- Кинетика
 поликонденсации 451, 452, 455
 полимеризации 197 сл., 202
 Клен 185, 378, 409, 489
 Ключевые вещества 453, 456
 Коагуляция 74, 76
 Коллокслин 492, 502, 503, 504, 515, 516
 Компаунды 132, 185, 379
 Комплексообразующие иониты 535
 Комплексообразующие сорбенты 518
 Комплексы полиэлектролитные 545

- Композиционные материалы 315 сл.
 Конверсия 65, 68
 Константы
 кинетические 199
 математической модели 454
 обмена 540
 равновесия 301, 452, 455
 скорости реакции 456
 Фикентчера 104, 105
 Конформация макромолекул 32
 Коэффициент
 наборный 285
 полидисперсности 222
 распределения 540
 Красители 17, 77, 266
 Крезолоформальдегидные олигомеры
 255
 Крезолы 230, 233, 254
 Кремнийорганические полимеры
 435 сл.
 Критерии
 оптимизации 193, 215, 216
 подобия 194
 Ксилолоформальдегидные олигоме-
 ры 255
 Ксилонолы 230, 234, 254
 Кумароно-инденовые полимеры 151,
 155
 Лаки 129, 141, 147, 313, 322, 350,
 443, 445, 448, 479, 501, 502
 Латекс 31, 102, 473
 Лексан 339
 Лестничные полимеры 438, 439, 440
 Линейные полимеры 33, 184, 185,
 223, 331, 368, 369, 408, 413,
 429, 437
 Литье под давлением 128, 152, 173,
 175, 343, 349, 400, 473, 512
 Макролон 339
 Макропористые иониты 520
 Макрофол 339
 Малениновая кислота 358
 Малениновый ангидрид 351
 Мастики 433
 Масштабирование 193
 Межфазная поликонденсация 230,
 339, 342, 344, 398
 Мелалит 325
 Меламин 320
 Меламиноформальдегидные полиме-
 ры 320 сл.
 Мерлон 339
 Мерсеризация 509
 Метакриловая кислота 123
 3-Метилбутен-1 58
 2-Метил-5-винилпиридин 543, 549
 4-Метилпентен-1 58
 Метилцеллюлоза 505
 Методы
 беспрессовый 85, 110
 вальцевания 267, 444, 513, 514
 водоземulsionный 316
 двухвальный 487
 «лаковый» 141, 269
 планирования эксперимента 454
 прессовый 84, 110
 сплавления 371
 суховальцевый 316
 экструзионный 268, 513, 514
 эмульсионный 269
 Мешалки 66, 72, 97, 98, 206
 Миграционная полимеризация 181
 Минпора 318
 Мицеллы 31, 102
 Моделирование 193
 поликонденсации 451 сл.
 полимеризации 65, 71, 72
 Модификаторы 450
 Модификация 258, 311, 312, 322, 380,
 405, 380, 431, 443, 460, 547
 Молекулярная масса 25, 32, 41, 46,
 65, 66, 69, 76, 98, 104, 105,
 162, 175, 178, 185, 200, 201,
 223, 331, 357, 374, 439, 459,
 489, 500
 Молекулярно-массовое распределение
 28, 32, 41, 65, 69, 77, 98, 163,
 371, 459
 Монодифурфуриденкетоны 425
 Мономер ФА 426
 Мономер ФАМ 426
 Мономеры 19, 221
 Набухание 95, 493
 Найлон 6, 385
 Найлон 12, 395
 Наполнители 17, 80, 109, 265, 280,
 282, 292, 293, 279, 425, 443, 444,
 486
 Напыление 190, 439
 Ненасыщенные полиэферы 353,
 360 сл.
 Нитраты целлюлозы 492, 502 сл.
 Нитрование 461
 Нитрон 132
 Новолаки 234
 Новолачные олигомеры 245 сл.,
 250 сл.
 Нуклеофильное замещение 368
 Обменная емкость 539, 547, 548
 Обменные реакции 339, 464
 Обрыв цепи 20, 22, 24, 26, 29, 198
 Окислительно-восстановительное ини-
 цирование 21, 31, 74, 76, 119
 125, 127, 133, 137, 144
 Окислительно-восстановительные по-
 лимеры 518, 538

- Оксетаны 159
Оксираны 159
Оксиэтилцеллюлоза 508
Олигомеры 30, 81, 230
Омыление 478, 484, 494
Оптимизация полимеризации 193, 215, 216 сл.
Органическое стекло 125, 130
Ориентация макромолекул 78, 185
«Осмоление» 231
Осмотическая устойчивость 541
Отвердители 17, 266, 313
Отверждение 187, 253, 258, 266, 313, 374, 375, 377, 446
Отщепление 464, 467
- Паральдегид 485
Параметры математической модели 454
Параформ 160, 449
Пенообразование 187
Пенопласты 14, 56, 88, 110, 187, 252, 295, 318, 379
Пенополистирол 76, 80, 84 сл.
Пенополиуретаны 185
жесткие 190
эластичные 187
Пенофенопласты 294
Пентапласт 159, 178
Пентаэритрит 351, 353
Пентон 178
Пены 88
Передача цепи 20, 23, 94, 163, 177, 198
Перемешивание 67, 206 сл.
Перезтерификация 313
Перхлорвинил 468
Пироксалин 502
Пирумеллитовый ангидрид 421
Пирумеллитовый дигидрид 409
Пигменты 17, 261, 266, 444
Пластбетон 432
Пластизоли 108
Пластикат 109, 110
Пластикация 108
Пластификаторы 17, 80, 94, 105, 109, 125, 147, 450, 486, 488, 512
Пленки 79, 343, 347, 349, 414, 501, 502
Показатель
преломления 78, 80
текучести расплава 77
Полиакрилаты 129, 130
Полиакриловая кислота 123
Полиакрилонитрил 132
получение 133, 135
свойства 136
Полиалкиленоксиды 173
Полиалкилентерефталаты 337
Полиаллиловый спирт 489
Полиалломеры 29, 57
- Полиалюмоорганосилоксаны 446
Полиамидокислота 409—411
Полиамиды 221, 223, 227, 384 сл., 392, 395, 405, 406
модифицированные 405
свойства 402
совмещенные 259
Полиамфолиты 537, 543
Полиарилаты 226, 331, 344—346
Полиацетаты 159, 172
Полибензимидазолы 419
Полибензоксазолы 419
Полибутилметакрилат 129, 131
Полибутилентерефталат 338
Поли-*n*-трет-бутилфенол 259
Полибутоксититаноксан 448
Поливинилалкиловые эфиры 149
Поливинилацетаты 478, 483
Поливинилацетат 139, 141, 145, 479
Поливинилбутиловый эфир 150
Поливинилбутираль 260, 486
Поливинилиденфторид 120
Поливинилиденхлорид 111
Поливинилкарбазол 151
Поливинилметилловый эфир 149
Поливиниловый спирт 478 сл.
Поливинилпиридин 151, 153
Поли-2-винилпиридин 153
Поли-4-винилпиридин 153
Поливинилтолуолы 81
Поливинилформаль 484
Поливинилфторид 119
Поливинилхлорид 91
жесткий 108
мягкий 108
получение 95, 97, 100, 103, 104
свойства 104
совмещенный 259
суспензионный 98
Поливинилциклогексан 58
Поливинилэтилаль 485
Полигамогенстиролы 82
Полигексаметиленадипамид 392
Полигексаметиленсебацинамид 385
Полидиметилфенилсилоксан 441
Полидисперсность 48, 77
Полидодеканамид 386, 395
Полиизобутилен 59
Полиимиды 408 сл., 415
Поликапроамид 385, 386 сл., 391
Поликарбонаты 227, 331, 339
получение 340
свойства 342
Поликонденсация 221 сл., 385, 519, 520
аминокислот 221
кинетика 451, 452, 455
в кислой среде 239 сл.
кремнийорганических олигомеров 439

Поликонденсация
межфазная 230, 339, 342, 344, 398
моделирование 451 сл.
неравновесная 221, 223
равновесная 221, 223
в расплаве 228
в растворе 229, 400
соли АГ 393
термодинамика 452
в твердой фазе 230
фенола с формальдегидом 455
в щелочной среде 241
эмульсионная 29

Полималяены 355

Полимераналогичные превращения
258, 463, 478, 483, 519

Полимергидраты 162

Полимеризаторы 97, 98

Полимеризация 19 сл.
акриламида 137
акрилатов 125
акрилонитрила 133
анионная 24, 25 сл., 390
безобрывная 27, 28
блочная 62, 125, 177, 470
винилацетата 140, 145
винилиденфторида 120
N-винилкарбазола 152
винилфторида 119
винилхлорида 94
в газовой фазе 30, 43
гидролитическая 387
гранульная 31
диизоцианатов и гликолей 184
ω-додекалатама 396
в жидкой фазе 44
ионная 20, 23 сл.
ионно-координационная 28
ε-капролатама 390
капельная 31
катионная 24 сл.
кинетика 197 сл., 202
лактамов 285, 387
латексная 129
в массе 30, 94
метакрилатов 125
миграционная 181
моделирование 65, 71, 72
α-оксидного цикла 375
олефиноксидов 174
органосилоксанов 439 сл.
в псевдоожоженном слое 43
пропилена 51
пропиленоксида 176
простых виниловых эфиров 148
радикальная 20 сл.
в растворе 30, 104, 129, 135, 141
в реакторе с мешалкой 207 сл.
сложных виниловых эфиров 140
способы проведения 30 сл.

Полимеризация
стереоспецифическая 28
стирола 63, 200
ступенчатая 30, 181
суспензионная 31, 64, 128, 473
термическая 20, 65, 71
тетрафторэтилена 112, 113)
триоксана 168
трифторхлорэтилена 116, 117
в трубчатом реакторе 208 сл.
формальдегида 162
циклов 440
эмульсионная 31, 64, 74, 102, 129, 133, 143, 474
этилена 35, 36, 43, 46, 209

Полиметакрилаты 123
получение 126
свойства 130

Полиметакриловая кислота 123

Поли-3-метилбутен-1 58

Поли-2-метил-5-винилпиридин 153

Поли-4-метилгексен-1 58

Поли(4-метиленциклогексан)терефта-лат 338

Полиметилметакрилат 125, 130

Поли-4-метилпентен-1 58

Поли-α-метилстирол 81

Полиметилфенилсилоксаны 441
«Полимир» 33

Поли-1,3,4-оксадиазолы 419, 420

Полиоксиметилен 159

Полиоксипропилендиолы 182

Полиоксипропиленetriолы 183

Полиорганосилоксаны 435, 436 сл., 440, 441

Полипиромеллитимиды 416, 417

Полиприсоединение 30

Полипропилен 50 сл., 55
модификация 56

Полипропиленгликоли 177

Полипропиленоксид 159, 173, 176 сл.

Полисилоксаны 227

Полистирол 61 сл., 205
армированный 80
блочный 64
изотактический 77
модифицированный 470 сл.
переработка 79
получение 67, 73, 75
применение 77, 79 сл.
свойства 77 сл.
сульфохлорированный 468
суспензионный 69
ударопрочный 62, 80, 84, 470, 471 сл.
эмульсионный 74

Полистиролсульфоокислота 543

Политриаллилцианурат 490

Полититанорганосилоксаны 447

Политрифторхлорэтилен 116

Политетрафторэтилен 112

- Политетрафторэтилен
 волоknистый 114
 дисперсный 115
 получение 113
 свойства 115
 применение 115
 Поли- ω -ундеканамид 386
 Полиуретаны 181 сл.
 получение 183
 свойства 185
 Полифениленизофталамид 386, 397
 Полифенилхиноксалины 420, 421
 Полиформальдегид 159 сл.
 высокомолекулярный 161
 низкомолекулярный 160
 получение 165
 свойства 171
 Полифосфазены 447, 449
 Полифумараты 355
 Поли-3,3-бис(хлорметил)оксацикло-
 бутан 159, 178
 Полициклоконденсация 420
 Полиэлектролиты 517, 542 сл.
 Полиэтилен 32 сл.
 высокого давления 35
 модифицированный 465
 низкого давления 41
 переработка 50
 получение 37, 39
 применение 50
 свойства 48, 49
 сульfoxлорированный 467
 хлорированный 465
 Полиэтиленгликоли 174
 Полиэтиленоксиды 159, 173, 174 сл.,
 180
 Полиэтилентерефталат 333
 Поли(4-этоксibenзоат) 337
 Полиэфиры 13, 223
 алифатические сложные 226
 ароматические сложные 226
 простые 147, 159 сл., 368
 Полиэфиракрилаты 361
 Полиэфирные смолы 355
 Полиэфируретаны 181
 Поролон 187
 Порообразователи 18
 Поропласты 14, 110
 Порофор 84, 95, 295
 Потенциал Доннана 548
 Правила неэквивалентности функцио-
 нальных групп 224
 Пресс-материалы 325, 425, 430, 432,
 443
 Прессование 152, 175, 349, 418, 445,
 446
 Пресс-порошки 265, 273, 316, 444
 получение 267
 применение 272
 свойства 269
 Приведенная вязкость 105
- Привитые сополимеры 62, 81, 200,
 470, 471, 510, 547
 Примеси 94, 104
 Принцип «идеального» вытеснения
 65
 Присоединение 464
 Производительность агрегата 68
 Пропилен 51, 52, 59
 Пропиленгликоль 332
 Пропиленоксид 174, 489
 Простые эфиры
 смешанные 510
 целлюлозы 504
 Псевдорезол 328
- Радиационная полимеризация 20
 Радикальная полимеризация 20 сл.,
 33, 94
 Разбавители 164, 488, 494
 Разветвленные полимеры 223, 370,
 440
 Разнозвенность 245, 461, 462
 Реактив Швейцера 493
 Реактопласты 18
 Реакторы с мешалками 212
 Реакция
 Канниццаро — Тищенко 303
 Рида-Хопфа 467
 Регуляторы 74, 94
 Редокс-полимеры 538, 539
 Резитолы 244
 Резиты 240, 244, 254
 Резолы 234, 244, 251 сл.
 Резольные олигомеры 251, 253
 Резорцин 234, 261
 Резорциноформальдегидные полиме-
 ры 261 сл.
 Рекомбинация 22, 26
 Ректификация 69
 Реологические свойства 204 сл.
 Рильсан 386
 Рост цепи 20, 22, 24, 26, 29, 221, 437
- Светостабилизаторы 17
 Свободные ионы 23, 25, 27
 Свободные радикалы 19—21, 35, 94,
 198
 Связующие 17, 264, 285, 289, 379,
 439, 409, 439, 441, 449, 502
 Себациновая кислота 332
 Севилен 57
 Селективность 548
 Селективные иониты 535 сл.
 «Серебрение» 131
 Сетчатые полимеры 223, 374, 408,
 422, 522
 Сиккативы 353
 «Силары» 349
 Силилхромат 41, 42
 Синдиотактические полимеры 51

- Скорость
иницирования 24, 26
обрыва 22
поликонденсации 225, 356
полимеризации 22, 25—27, 71,
72, 74, 95, 99, 102, 196, 200 сл.,
387, 489
роста 24
«Скрытые» изоцианаты 182
Сложные полиэферы
термопластичные 331 сл.
термореактивные 350 сл.
целлюлозы 493 сл.
смешанные 501
Слоистые пластики 282, 315, 327
Смазывающие вещества 17
Смолы 16
Совмещение 94, 105, 258, 259 сл.,
357, 488
Согидролиз 437, 438, 441
Сокатализаторы 24, 29
Соль АГ 387
Сольвент-нафта 156
Сомомеры 165, 168
Сополиамиды 405, 406
Сополиконденсация 258
Сополимеризация 58, 131, 164, 168,
519, 527
стирола с каучуком 200
ненасыщенных полиэфиров 357
Сополимеры
бутилметакрилата 131
винилацетата 107, 147
N-винилкарбазола 153
виниловых эфиров 150
винилпиридинов 532
винилфторида 120
с диоксоланом 167
метакрилата 463
метилметакрилата 132
полиамидов 385, 386
стирола 82, 83, 132, 465, 470
тетрафторэтилена 118, 119
триоксана 170
трифторхлорэтилена 119
формальдегида 167
целлюлозы привитые 510
этилена 57
Софенопласты 294
Стабилизаторы 17, 69, 70, 98, 108,
109, 128, 164, 379
Стекловолоконистые анизотропные ма-
териалы 283, 292
Стекловолокниты 281
Стеклопластики 418
Стеклотекстоляты 283, 289, 444, 446
Стеклоуглерод 231
Степень
завершенности реакции 222
кристалличности 465
набухания 540
Степень
полимеризации 23, 25, 26, 98,
224, 228
сшивания 357
Стереоблок-сополимеры 57
Стереорегулярные полимеры 28, 51,
130
Стереоспецифическая полимеризация
28
Стирол 61, 62, 82, 90, 205, 474, 549
Стиропор 85
Стирофлекс 77
Структура модели реактора 195, 196
Структурирование 464, 467, 471, 482
Ступенчатая полимеризация 30, 181
Сульфирование 462, 543, 547
Сульфокатиониты 524
Сульфохлорирование 460, 461, 467
Сульфохлорированный полипропилен
468
Сульфохлорированный полиэтилен
467
Суспензионная полимеризация 31,
64, 128, 473
Суспензионный полиакрилат 128
Суспензионный поливинилацетат 145
Суспензионный поливинилхлорид 99
Суспензионный полиметакрилат 128
Суспензионный полистирол 69
Текстолиты 283
Теплообмен 66, 68, 69, 72, 96, 98,
206
Теплофизические свойства 204 сл.
Терефталевая кислота 333
Термическая полимеризация 20, 65,
71
Термодинамика поликонденсации 452
Термодинамические свойства 204 сл.
Термопласты 18
Тетрабутоксититан 448
Тetraфторэтилен 112, 121
Техника безопасности 59, 90, 121,
138, 150, 158, 192, 363, 407,
434, 477, 490, 515, 548
Технологический критерий 216
Титансодержащие полимеры 447
Тоулилендиизоцианат 182, 192
Триаллилцианурат 490
Триацетат целлюлозы 497
Триизоцианат 181
Триоксан 159, 160, 161
Триплекс 489
Трифторохлорэтилен 116, 117
Трубчатые реакторы 36, 37 сл.
Ударопрочные пресс-порошки 273
Ударопрочный полистирол 62, 80, 84,
470, 471 сл.
Управление процессами 193

- Уравнения
 балансов 206, 207, 208, 212, 213, 214
 гранулометрического состава 72
 кинетические 452
 математической модели 453
 «Уретановое» сшивание 187
 Устойчивость процесса 193, 213
 Утилизация отходов 68
- Фаизол 433
 Факторный эксперимент 454, 457
 Фаолиты 278
 Фенилон 386
 Фенилтрихлорсилан 447
 Фенокси-смолы 371
 Фенолокрезолоформальдегидные олигомеры 255
 Фенолоспирты 251, 253
 Фенолоформальдегидные полимеры 226, 230 сл., 245 сл., 250 сл., 258 сл.
 Фенолофурфурольные олигомеры 256
 Фенолсульфокислота 522
 Фенолфталеин 332
 Фенолы 230, 232 сл., 257, 455, 548
 Фенопласты 13, 232, 263 сл.
 Ферганит 433
 Физические модели 194
 Фикентчера константа 104, 105
 Флокулянты 543
 Формальдегид 159, 161, 162, 230, 236, 302, 320, 328, 455, 483
 Формально-статистический подход 194
 Форполимеризация 86, 96, 97, 126, 187, 202, 472, 473
 Фосген 332
 Фосгенирование 181, 339, 340
 Фотохимическая полимеризация 20
 Фосфонитрилхлорид 449
 Фосфорилирование 461, 462, 527
 Фосфорнокислотные катиониты 526
 Фосфорсодержащие полимеры 446, 449
 Фталевый ангидрид 332
 Фторлон 112
 Фторопласты 112, 116
 Фумаровая кислота 351, 358
 Функциональные группы 221, 223
 Фуран 422
 Фурановые полимеры 422, 423
 Фуриловые полимеры 422, 428 сл.
 Фуриловый спирт 422, 428, 434, 435
 Фурфурамид 424
 Фурфурилиденацетоны 426
 Фурфурилиденкетоны 422
 Фурфурул 256, 422—424, 428, 434, 435
 Фурфурулацетоновые полимеры 422, 425, 432
- Фурфурольные полимеры 422, 423 сл., 432
- Характеристическая вязкость 104
 Химическое формование 402
 Хловинит 107
 Хлорангидриды дикарбоновых кислот 332
 Хлорин 470
 Хлорирование 368, 462, 466, 468
 Хлорированный полиэтилен 465
 Хлорметилирование 532, 533, 543
 Хромоцен 41, 42
- Циклизация 411, 482
 Циклоалифатические эпоксидные полимеры 380
 Циклодегидратация 409, 411
 Циклолинейные полимеры 438, 439, 440
 Циклоцепные полимеры 408
 Циклы 365, 438, 440
 Целлон 512
 Целлулоид 492, 502, 511, 515
 Целлюлоза и ее производные 15, 98, 274, 461, 464, 491
 Центробежное литье 401
- Швейцера реактив 493
 «Шейка» 402
- Эбонит 13
 Эконол 346
 Экструзия 79, 108—110, 128, 129, 152, 173, 175, 343, 349, 400, 401, 418, 473, 476
 Электроионообменные полимеры 518, 538
 Электропроводность мембран 548
 Электроизоляционные пресс-порошки 273
 Элементоорганические полимеры 435 сл.
 Эмульгаторы 74, 76, 102, 129, 143, 152, 509
 Эмульсионная поликонденсация 398
 Эмульсионная полимеризация 31, 64, 74, 102, 129, 133, 143, 474
 Эмульсионный поливинилацетат 142
 Эмульсионный поливинилхлорид 102
 Эмульсионный полиакрилат 129
 Эмульсионный полиакрилонитрил 133
 Эмульсионный полиметакрилат 129
 Эмульсионный полистирол 74
 Энергия активации 21, 22, 23, 26
 Эпихлоргидрин 366, 367, 370, 373
 Эпоксидирование 366
 Эпоксидное число 374
 Эпоксидные полимеры 365 сл., 370 сл., 378 сл.
 Эпоксидные смолы 261, 368

Эпоксидный эквивалент 374
Эпоксиды 159
Этерификация 164, 313, 449, 482, 493,
501
Этилбензол 63, 66, 68
Этилен 34, 59
Этиленоксид 173, 332, 508
Этилцеллюлоза 506
Этролы 492, 501, 502, 512, 516
Эфиры
акриловой кислоты 123
виниловые 139, 147

Эфиры
метакриловой кислоты 123, 124
ортокремневой кислоты 436, 437,
450
полиаллилового спирта 489
простые 147
сложные 199, 140
целлюлозы 491 сл., 501
«Эффект соседа» 462, 463

«Юнипол» 33

**ТЕХНОЛОГИЯ
ПЛАСТИЧЕСКИХ
МАСС**

**Светлана Васильевна Виноградова,
Яков Семенович Выгодский,
Людмила Борисовна Зубакова,
Василий Владимирович Коршак,
Юрий Васильевич Коршак,
Дмитрий Федосеевич Кутепов,
Владимир Александрович Сергеев,
Мирон Ильич Силинг,
Лидия Константиновна Соловьева,
Валерий Абрамович Хохлов,
Генрих Маркович Цейтлин**

Редактор
А. А. Р о г а й л и н а
Художественный редактор
Н. В. Н о с о в
Технический редактор
В. М. С к и т и н а
Корректор
О. Е. И в а н и ц к а я

ИБ № 1525

Сдано в наб. 18.09.84. Подп. в печ. 03.01.85.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2.
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл.
печ. л. 35,0. Усл. кр.-отт. 35,0. Уч.-изд. л. 40,06.
Тираж 10 800 экз. Заказ № 446. Цена 1 р. 60 к.
Изд. № 2672.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

9 p. 0016