

С. Ю. Софьина, Н. Е. Темникова, С. Н. Русанова

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

С. Ю. Софьина, Н. Е. Темникова, С. Н. Русанова

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2018

УДК 678(07)
ББК 35.71.я7
С68

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:
канд. хим. наук. Б. Н. Бобров
д-р хим. наук, проф. В. М. Янборисов

Софьяна С. Ю.
С68 Технология полимеров : учебно-методическое пособие / С. Ю. Софьяна, Н. Е. Темникова, С. Н. Русанова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 140 с.

ISBN 978-5-7882-2436-7

Рассмотрены способы получения основных полимеров. Содержит подробное описание полимеризационных и поликонденсационных способов синтеза полимеров, методики количественного анализа исходного сырья, полимеров и побочных продуктов реакции.

Предназначено для студентов бакалавриата направления 18.03.01 «Химическая технология», профиль подготовки «Технология и переработка полимеров», изучающих дисциплины «Технология полимеров» и «Химия и физика полимеров».

Подготовлено на кафедре технологии пластических масс.

УДК 678(07)
ББК 35.71.я7

ISBN 978-5-7882-2436-7 © Софьяна С. Ю., Темникова Н. Е.,
Русанова С. Н., 2018
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2018

Список принятых сокращений

ПЭ - полиэтилен
ПВХ - поливинилхлорид
ПС – полистирол
ПП – полипропилен
ПБ- полибутадиен
ММ – молекулярная масса
УФ – ультрафиолет
ММР – молекулярно-массовое распределение
ПАВ – поверхностно-активные вещества
ЛКМ – лакокрасочные материалы
ПЭВД – полиэтилен высокого давления
ПЭНД – полиэтилен низкого давления
ПЭНП – полиэтилен низкой плотности
ПЭВП – полиэтилен высокой плотности
ПС – полистирол
УПС – ударопрочный полистирол
ПММА – полиметилметакрилат
ММА – метилметакрилат
МС – метилметакрилат-стирол
ПЭТФ (ПЭТ) – полиэтилентерефталат
ПК - поликарбонат
ДФП - дифенилолпропан
ЭХГ – эпихлоргидрин
ЭС – эпоксидная смола
ПВА – поливинилацетат
ФФС – фенолформальдегидная смола
НС – новолачная смола
РС – резольная смола
ГМТА – гексаметилентетрамин

ВВЕДЕНИЕ

Технологии производства полимеров постоянно совершенствуются в соответствии с современным уровнем техники. Однако существуют принципиальные технологические схемы получения полимеров, и выпускник университета должен знать основные закономерности технологического процесса получения различных полимеров.

Учебное пособие состоит из двух блоков: теоретического и лабораторного практикума. Целью теоретического блока является ознакомление бакалавров, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология», с основными технологиями получения наиболее распространенных полимеров для изучения механизмов и закономерностей синтеза высокомолекулярных соединений. В учебном пособии приводится описание не только промышленных способов получения того или иного полимера, но и классические лабораторные методики синтеза полимеризационных (полимеризация в блоке, суспензии, эмульсии) и поликонденсационных полимеров.

Второй блок представляет собой лабораторный практикум по технологии полимеров. При подготовке специалистов в области получения полимеров большое значение имеет проведение лабораторных работ, при выполнении которых будущие специалисты осваивают навыки работы с веществами, модельные способы получения полимеров. Основными задачами лабораторного практикума является закрепление теоретических знаний, полученных на лекционных занятиях по курсу «Технология полимеров», по способам синтеза полимеров, приобретение практических навыков экспериментальной работы по получению высокомолекулярных соединений различными методами, составлению материального баланса проводимого модельного технологического процесса для углубления практической подготовки будущих специалистов в области химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Учебное пособие составлено с учетом того, что бакалавры, обучающиеся по направлению 18.03.01 «Химическая технология», выполняют лабораторные работы по курсу «Химия и физика полимеров».

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Основными способами получения полимеров являются полимеризация, поликонденсация и химические превращения полимеров.

1.1. Полимеризация

Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных соединений путем многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру растущей цепи.

В зависимости от числа мономеров в реакционной среде можно выделить *гомополимеризацию*, когда полимеризуется один мономер, и *сополимеризацию*, когда в процессе полимеризации участвует два и более мономеров.

В зависимости от природы активного центра и механизма роста цепи полимеризацию подразделяют на *радикальную* и *ионную*.

В зависимости от фазового состояния мономера различают *газофазную*, *жидкофазную* и *твёрдофазную* полимеризации.

Способность мономеров к полимеризации определяется термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамическая возможность полимеризации определяется условием $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, где G – энергия Гиббса системы, кДж; H – энтальпия, кДж; T – температура, К; S – энтропия, кДж/К. Термодинамическая возможность протекания полимеризации определяется изменением как энтальпии, так и энтропии системы, причем вклад энтропийного члена будет изменяться с температурой реакции. Однако термодинамическая возможность полимеризации зависит и от её кинетической разрешимости. Кинетическая разрешимость реакции определяется эффективностью катализатора, условиями протекания реакции, растворителем, температурой и т. д.

1.1.1. Радикальная полимеризация

Радикальной называется полимеризация, при которой образование полимера осуществляется по свободнорадикальному механизму с последовательным присоединением молекул мономера к растущему макрорадикалу. В настоящее время на этот метод синтеза приходится около $\frac{3}{4}$ общего мирового выпуска полимеров. В промышленности радикальной полимеризацией получают такие наиболее массовые полимеры, как ПЭ, ПВХ и ПС. Широкое применение этого метода в промышленности обусловлено следующими причинами:

- малой чувствительностью к примесям и среде, характерным для ионной полимеризации;

- избирательностью некоторых мономеров, т.е. их способностью полимеризоваться под действием свободных радикалов (винилхлорид, винилацетат).

Под действием свободных радикалов полимеризуются мономеры следующей структуры: $\text{CH}_2=\text{CHX}$ (где X: H, галогены, COOH , COOR , CN , OCOR , CONH_2 , C_6H_5), $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ (где X: галоген, полярная группа), $\text{CH}_2=\text{CXY}$ и др., Y – другая полярная группа.

Основные стадии полимеризации. Основными стадиями полимеризации являются: инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передача цепи.

Инициирование – это образование радикалов или активных центров, которое осуществляется различными путями:

1) При энергетическом воздействии на мономер (нагрев, фотолиз, радиолиз).

2) При введении инициаторов – источников радикалов. Количество вводимого инициатора невелико и составляет 0,1–1 % от массы мономера. В качестве инициаторов используются соединения, имеющие лабильные связи: O-O, N-N, S-S, C-S, N-S.

Таковыми соединениями являются пероксиды, диазосоединения, дисульфиды и др (см. таблицу).

Примеры распада различных инициаторов

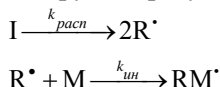
Гидропероксид	$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$
Персульфат калия	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{\bullet-}$
Динитрил азодиизомасляной кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$
Пероксид бензоила	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5^\bullet + 2\text{CO}_2$
Редокс-система	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$

Инициатор выбирают исходя из требуемой скорости образования радикалов. Так, редокс-системы применяют при комнатной или пониженной температуре, персульфаты – при 40–70 °С, диазосоединения – при 50–70 °С, пероксид бензоила – при 80–95 °С. При выборе инициатора учитывают его растворимость в требуемом растворителе. Водо-

растворимые инициаторы: пероксид водорода, персульфаты, редокс-системы. В органических растворителях растворяются пероксид бензоила, азоинициаторы.

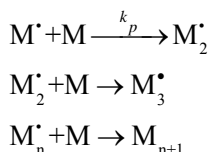
Рассмотрим элементарные стадии радикальной полимеризации

• *Инициирование*. Радикал, образовавшийся при распаде инициатора, присоединяется к мономеру и образует растущую цепь:



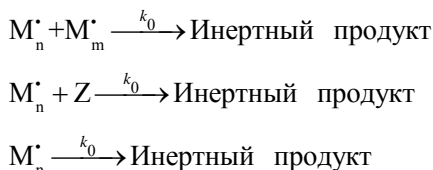
Здесь $k_{\text{расп}}$ и $k_{\text{ин}}$ – соответственно константы скорости распада инициатора и инициирования.

• *Рост цепи*. Это повторяющееся присоединение молекул мономера к активному центру:



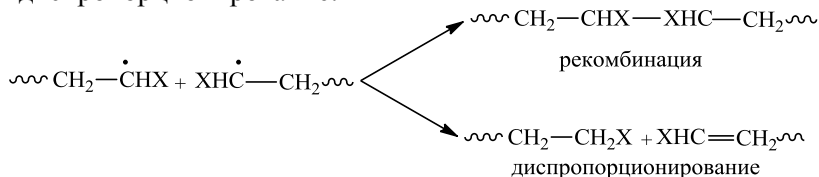
Здесь k_p – константа скорости роста цепи. Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи.

• *Обрыв цепи*. Это гибель активного центра вследствие реакции с другим активным центром, примесью или в результате молекулярной перестройки:



Здесь k_0 – константа скорости обрыва цепи.

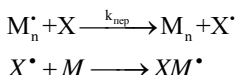
При взаимодействии двух радикалов возможна их рекомбинация или диспропорционирование:



Обрыв может происходить при любой длине макрорадикала, поэтому образуются макромолекулы различной длины, и полимер стано-

вится полидисперсным. Обрыв возможен и при взаимодействии макрорадикала с ингибитором. Ингибиторы применяются для предотвращения полимеризации при хранении мономеров. В этом случае достаточно небольших добавок ингибитора - в количества 0,1–1 % от массы мономера.

• *Передача цепи.* Это переход активного центра на мономер, полимер, растворитель и др:



Здесь $k_{\text{пер}}$ – константа скорости передачи цепи.

Реакции обрыва и передачи цепи называются реакциями ограничения роста цепи. В результате передачи цепи снижается молекулярная масса полимера: $\bar{P} = v_p / (v_o + v_{\text{пер}})$, где v_p , v_o и $v_{\text{пер}}$ – соответственно скорости роста, обрыва и передачи цепи. Поэтому передача цепи используется для регулирования молекулярной массы полимера.

Факторы, влияющие на процесс радикальной полимеризации

• *Влияние температуры и давления на радикальную полимеризацию.* Известно, что повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей всех элементарных стадий процесса полимеризации, оказывает существенное влияние на стадию инициирования, поскольку ее энергия активации является наибольшей по сравнению с другими стадиями. Так, суммарная энергия активации процесса полимеризации определяется энергией активации стадии инициирования ($E_{\text{ин}}$), роста (E_p) и обрыва (E_o): $E_a = 1/2 E_{\text{ин}} + (E_p - 1/2 E_o)$.

При полимеризации виниловых мономеров $E_p = 16\text{--}25$ кДж/моль, $E_o = 5\text{--}14$ кДж/моль, следовательно, $E_p - 1/2 E_o = 10\text{--}23$ кДж/моль, тогда как $E_{\text{ин}} = 80\text{--}120$ кДж/моль. Отсюда следует, что повышение скорости полимеризации обусловлено главным образом возрастанием скорости инициирования. Поскольку последнее приводит к увеличению стационарной концентрации радикалов, это вызывает уменьшение длины кинетической цепи и, следовательно, материальной цепи.

Повышение $V_{\text{ин}}$ приводит к росту скорости образования активных центров и, как следствие, к возрастанию скорости роста цепи в соответствии с уравнением $V_p = k_p [R_n^*][M]$.

Одновременно с температурой растет и скорость обрыва цепи в соответствии с уравнением $V_o = k_o [R_n^\bullet]^2$.

Поскольку концентрация активных центров входит в уравнение скорости роста цепи в первой степени, а в уравнение скорости обрыва цепи – в квадрате, это означает, что с повышением температуры скорость обрыва возрастает в большей степени, чем скорость роста. Следовательно, с повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а молекулярная масса полимера уменьшается.

Давление, как правило, увеличивает скорость и степень полимеризации. Так, увеличение давления в 1000 раз по сравнению с атмосферным приводит к возрастанию скорости инициированной полимеризации, например, стирола на порядок, а степени полимеризации – в два раза. Это явление связано со значительной разницей молярных объемов мономера и полимера. При превращении мономера в полимер объем системы уменьшается на 20–25 % вследствие возникновения новых химических связей. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье давление увеличивает скорость реакции, приводящей к уменьшению объема системы (реакции роста).

- *Влияние концентрации инициатора.* Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора определяется «правилом квадратного корня». Чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость полимеризации, но ниже молекулярная масса образующегося полимера.

- *Влияние концентрации мономера.* С увеличением концентрации мономера повышается скорость полимеризации и увеличивается средняя степень полимеризации.

- *Зависимость скорости полимеризации от времени. Гель-эффект.* При полимеризации мономеров вязкость системы изменяется на много порядков. Когда она возрастает на 4–5 порядков, что означает 15–25 % превращения, скорость полимеризации многих мономеров самопроизвольно увеличивается. Этот эффект получил название гель-эффекта. *Гель-эффект (эффект Тромсдорфа)* – это явление самопроизвольного увеличения скорости свободнорадикальной полимеризации при достижения определенной степени конверсии. Обычно он проявляется при полимеризации мономера в массе или в виде концентрированного раствора и особенно характерен для полимеризации метилметакрилата.

Степень превращения, при которой проявляется гель-эффект, и величина его зависят от природы мономера, температуры, наличия растворителей. Все эти факторы уменьшают вязкость системы, и поэтому гель-эффект уменьшается, или он совсем не проявляется, если реакция проводится в растворе.

1.1.2. Ионная полимеризация

Ионной полимеризацией называется процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Вещества, инициирующие полимеризацию мономеров по ионному механизму, называются *катализаторами*. Ионная полимеризация, как и радикальная, является разновидностью *цепной* полимеризации, поэтому механизмы ионной полимеризации, как и радикальной, включают стадии *инициирования, роста и обрыва цепей*. Однако ионная полимеризация имеет ряд специфических особенностей, отличающих ее от радикальной. Эти особенности можно свести к следующим:

1. Для инициирования процессов ионной полимеризации используют не *инициаторы*, а *катализаторы*. Разница между ними в том, что фрагменты инициатора *входят в состав полимера* (в виде концевых групп), а катализатор *не входит* в состав продукта реакции.

2. Энергия активации процессов ионной полимеризации во многих случаях заметно *ниже*, чем радикальных процессов, что позволяет проводить эти процессы при обычных и даже минусовых температурах.

3. Реакции радикальной полимеризации проводят в разных системах – в блоке, растворе, эмульсии, суспензии, ионную полимеризацию, как правило, осуществляют *в растворах*.

4. Обрыв цепи при реакциях ионной полимеризации в отличие от радикальных *не может происходить при встрече двух «живых» цепей*, так как эти цепи *одноименно заряжены*. Обрыв цепей здесь происходит при взаимодействии «живых» цепей с какими-либо другими частицами – либо присутствующими в реакционной смеси (катализатор, растворитель), либо специально добавленными. В целом ряде случаев обрыв цепи затруднен, а в отдельных случаях просто не происходит, и после исчерпания мономера полученный полимер состоит из «живых» цепей. Если к такому полимеру добавить новую порцию

мономера, полимеризация возобновляется, а если добавить *другой* мономер, образуется *блок-сополимер*.

5. Процессы ионной полимеризации способствуют получению *стереорегулярных* полимеров; некоторые процессы позволяют получить *полностью стереорегулярные полимеры*, такие полимеры обладают наиболее ценными свойствами.

6. Круг мономеров при реакциях ионной полимеризации несколько шире, чем при радикальной – по ионным механизмам полимеризуются не только винильные мономеры и диены, но и некоторые циклические мономеры. Ионной полимеризацией в промышленности поучают ПЭ, ПП, ПБ, полиформальдегид.

Если каталитическое инициирование приводит к росту цепи под действием карбониевого положительно заряженного иона (карбокатиона), то имеет место *катионная полимеризация*. Если рост цепи вызывается отрицательно заряженным углеродным ионом (карбанионом), то происходит *анионная полимеризация*. К ионным типам полимеризации относят также реакции роста цепи, происходящие путем координации мономера на поверхности катализатора, причем твердая поверхность катализатора в этом случае играет особую роль матрицы, которая постоянно репродуцирует полимерную цепь с определенным пространственным упорядоченным расположением составляющих ее звеньев. Реакционная система в случае ионной полимеризации часто является гетерогенной (неорганический или органометаллический твердый катализатор и жидкий органический мономер). Полимеризация под влиянием ионных катализаторов обычно происходит с большими, чем при радикальной полимеризации, скоростями и приводит к получению полимера большей молекулярной массы.

Катионная полимеризация. Мономерами для катионной полимеризации являются:

1) виниловые и диеновые мономеры, содержащие электронодонорные заместители у двойной связи (например, изобутилен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, α -метилстирол, изопрен), с увеличением электроноположительности заместителя активность мономера в катионной полимеризации возрастает;

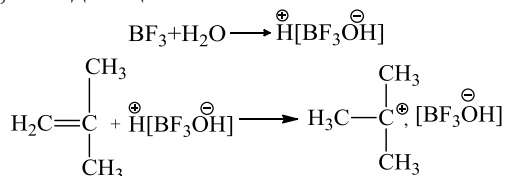
2) карбонилсодержащие соединения (по связи $\text{C}=\text{O}$), например формальдегид;

3) гетероциклические мономеры (с раскрытием цикла), например оксиды олефинов.

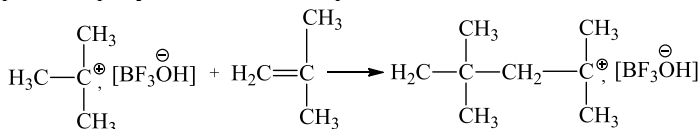
Можно выделить несколько групп веществ, являющихся катализаторами катионной полимеризации:

- протонные кислоты H^+ , HSO^- ; H^+ , H_2PO^- ; H^+ , CF_3COO^- ;
- апротонные кислоты (кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя - Крафтса) общей формулы MX_n , где М - металл, X - галоген (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2) или смешанные галогениды;
- галогены I_2 , ICl , IBr ;
- соли карбония PhC^+ , A^- , где А - Cl, SbCl_6^- ;
- соли оксония типа RO^+ , A^- , где А - $\text{BF}_3(\text{OH})$, SbCl_6^- ;
- алкилпроизводные металлов R_3Al , R_2Zn .

Катализаторы Фриделя - Крафтса, т. е. сильные электроноакцепторные вещества, проявляют свою активность в присутствии небольших количеств сокатализатора (например, следов H_2O) для образования гидрид-иона (H^+). Энергия активации катионной полимеризации обычно не превышает 63 кДж/моль (15 ккал/моль), и поэтому скорость ее очень высока, а температурный коэффициент отрицателен (т. е. с понижением температуры скорость реакции возрастает). Например, полимеризация изобутилена под действием BF_3 проходит за несколько секунд при -100°C , причем образуется полимер очень высокой молекулярной массы. Обычно принятый механизм катионной полимеризации включает образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты:



На стадии инициирования протон присоединяется к молекуле мономера, и образуется ионная пара:

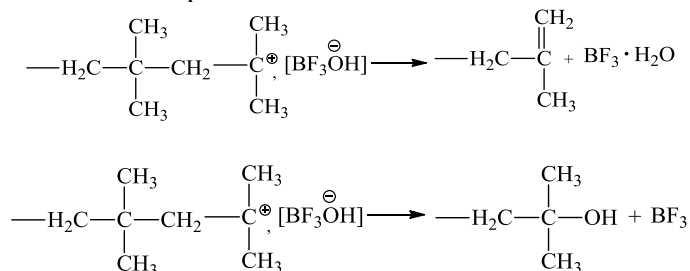


Этот ион затем реагирует со следующей молекулой мономера.

Таким образом, на конце растущей цепи всегда находится карбокатион с противоионом. Благодаря поляризации молекулы мономера обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к

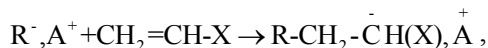
хвосту», так как другой тип присоединения здесь просто невозможен. Поэтому цепь полимера имеет химически регулярную структуру.

Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен. Поэтому превращение «живой» цепи в «мертвый» полимер происходит благодаря перестройке ионной пары при уменьшении кинетической подвижности макроиона вследствие увеличения его размеров. При этом образуется нейтральная молекула полимера с двойной связью на конце и регенерируется исходный комплекс катализатор - сокатализатор:



Катализатор может многократно инициировать рост цепи полимера, поэтому уже малые его количества будут эффективны для проведения процесса полимеризации.

Анионная полимеризация. Анионной полимеризацией называют процессы, в которых растущая цепь представляет собой отрицательно заряженную частицу (анион):



где R^{\ominus} - анион с противоионом A^{\oplus} , начинающий полимеризацию.

Мономеры для анионной полимеризации:

- ненасыщенные соединения $\text{CH}_2 = \text{CXY}$, где X – группа, снижающая электронную плотность у двойной связи (например, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), Y – другая полярная группа;
- гетероциклические соединения (окиси, тиоокиси, лактоны, лактамы, силоксаны);
- карбонилсодержащие соединения (например, альдегиды полимеризуются по связи $\text{C}=\text{O}$).

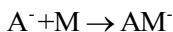
Катализаторами анионной полимеризации служат агенты основного характера - щелочные металлы или производные металлов I и II групп Периодической системы элементов Менделеева (амиды, алкоголяты, алкилы, ароматические комплексы).

Общая схема анионной полимеризации включает инициирование, рост, обрыв и передачу цепи (цепной процесс).

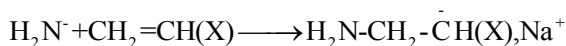
• *Инициирование.* Инициирование, т.е. образование активного центра полимеризации, происходит по-разному в зависимости от природы катализатора, а также от условий реакции.

Инициирование алкенов происходит за счет присоединения к мономеру молекул инициатора, свободного аниона или в результате переноса электрона на мономер с иницирующего анион-радикала или металла. Рассмотрим различные механизмы инициирования в присутствии катализаторов, наиболее широко используемых на практике.

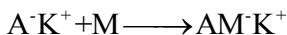
Взаимодействие мономера со свободным анионом:



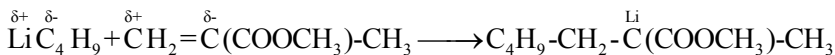
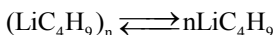
Такой тип инициирования наблюдается при возбуждении полимеризации амидами металлов:



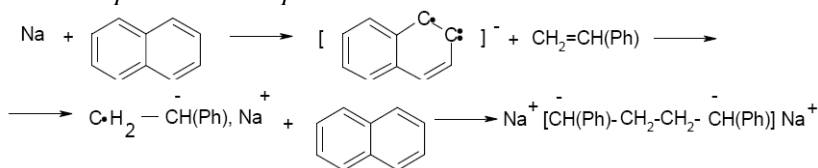
Взаимодействие мономера с полярными соединениями основного характера:



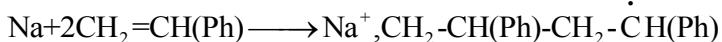
В качестве катализаторов могут выступать LiC_4H_9 (бутиллитий), $C_{10}H_7Na$ (натрий нафталин) и др. В случае бутиллития инициирование включает две стадии – разрушение ассоциатов, собственно инициирование:



Инициирование, при котором происходит перенос электрона от катализатора на мономер:

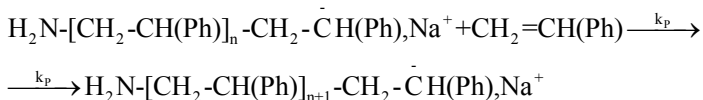


При полимеризации виниловых мономеров анион-радикал образуется в результате присоединения двух молекул мономера:



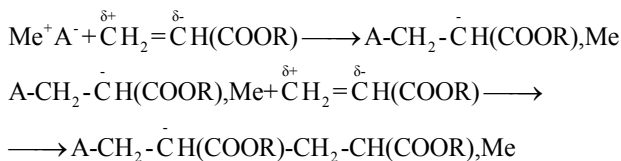
Существование анион - радикала доказано методом ЭПР.

• *Рост цепи.* В наиболее простых случаях анионной полимеризации рост цепи можно рассматривать как последовательность актов присоединения мономера к макроаниону, как, например, при полимеризации иницируемой амидом натрия:



Однако во многих случаях акту присоединения мономера к макроаниону предшествует его взаимодействие с координационно-насыщенным противоионом либо диполь-дипольное или ион-дипольное взаимодействие с ионной парой.

В ходе полимеризации происходит регулирование структуры цепи. Так, в присутствии свободных анионов мономер присоединяется со стороны углеродного атома с наименьшей электронной плотностью:



где Me - Li, Na, K.

При этом образуется полимер регулярного строения.

• *Обрыв цепи.* Принципиальной особенностью анионной полимеризации является то, что в определенных условиях она протекает без реакции обрыва и передачи цепи. При этом образуются «живые» полимеры, у которых после исчерпания мономера активные центры на концах цепей сохраняются и могут существовать неопределенно долгое время.

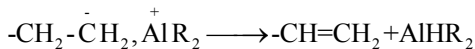
Существование «живых» полимеров возможно при определенных условиях, а именно:

— относительно низкие температуры;

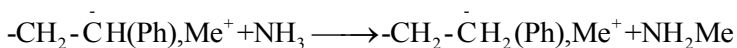
- отсутствие в системе протонодонорных реагентов (спиртов, аминов, воды и др.);
- инертная атмосфера.

Такая безобрывная полимеризация имеет место при использовании в качестве катализаторов металлов или арилов металлов, в качестве мономера - неполярных непредельных углеводородов (стирол, диены).

Реакциями ограничения цепи называют реакции, в результате которых прекращаются повторные акты роста. Для разных систем общей реакцией обрыва цепи является перенос гидрид-иона (H) на противоион или мономер:



Первый тип реакции характерен для полимеризации этилена, а второй - акрилонитрила. При наличии в системе растворителя может иметь место передача цепи через растворитель и мономер:



В настоящее время методом анионной полимеризации осуществляется промышленное производство каучуков, полиамидов, полимеров формальдегида, этиленоксида, силоксанов и др.

Координационно-ионная полимеризация. В настоящее время в промышленности для получения стереорегулярных полимеров широко применяется координационно-ионная полимеризация. Наиболее существенным отличием стереорегулярных полимеров от нерегулярных (атактических) полимеров является способность первых образовывать трехмерные кристаллы. Необходимость получения кристаллизующихся полимеров обусловлена наличием у них высоких температур плавления и плохой растворимости. Стереорегулярные полимеры получают на основе α -олефинов, диенов и ряда полярных мономеров.

Координационно-ионной полимеризацией называют каталитические процессы образования макромолекул, в которых стадии разрыва связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между мономером и катализатором.

В качестве катализаторов наибольшее распространение получили комплексные соединения трех типов:

– соединения Циглера – Натта. Катализаторы, позволяющие получать стереорегулярные полимеры (стереоспецифические катализаторы). Комплексные соединения, которые образуются при взаимодействии органических соединений металлов I–III групп Периодической системы с солями переходных металлов IV–VIII групп. Из катализаторов Циглера-Натта в производстве используют комплексы алюминий-алкилов или алкилгалогенидов в сочетании с галогенидами титана. Достоинством катализаторов является возможность широкого варьирования их состава и, следовательно, каталитической активности и стереоспецифичности действия. Такие катализаторы применяются при полимеризации неполярных олефинов (этилен, пропилен) и диенов (бутадиен, изопрен). Так, при низком давлении получают полиэтилен с высокой степенью кристалличности:

- π -аллильные комплексы переходных металлов;
- оксидно-металлические катализаторы.

Варьируя состав и способ получения катализаторов, можно регулировать их каталитическую активность и стереоспецифическое действие, т.е. способность «отбирать» при полимеризации мономерные звенья определенной конфигурации и ориентировать их при подходе к активному центру.

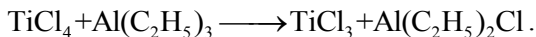
Процесс присоединения мономера к растущей макромолекуле с помощью координационных комплексов включает следующие основные стадии:

- диффузия молекулы мономера к поверхности твердого катализатора, содержащего активный центр;
- адсорбция и ориентация мономера на поверхности катализатора (образование комплекса);
- соединение мономерного звена, вошедшего в комплекс, с активным центром, сопровождающееся переходом активного центра на вновь присоединившееся звено;
- отделение от катализатора полимеризационных звеньев.

Рассмотрим механизм действия вышеназванных каталитических систем стереоспецифического действия.

Катализаторы Циглера – Натта. Наибольшее промышленное применение получил комплекс, образующийся при взаимодействии TiCl_4 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. При таком взаимодействии протекает ряд химиче-

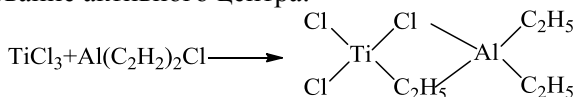
ских реакций, в результате которых происходит алкилирование соединения переходного металла и его восстановление до TiCl_3 :



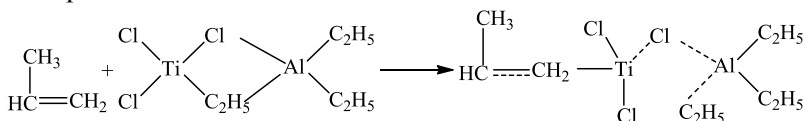
Процессу полимеризации алкенов предшествует координация молекулы мономера у атома Ti и внедрение мономера в состав комплекса за счет разрыва связи Ti-Cl. При этом мономер выступает в роли донора π -электронов, а переходный металл катализатора благодаря наличию вакантных d-орбиталей является акцептором. За счет координации с донором образуется π -комплекс, возникновение которого приводит к ослаблению связи Ti-Cl в катализаторе, и облегчается внедрение мономера по этой связи с образованием нового шестичленного комплекса с последующей его перестройкой в четырехчленный.

Схема полимеризации под влиянием комплексов включает несколько стадий: образование активного центра, образование комплекса и диссоциация комплекса.

Образование активного центра:

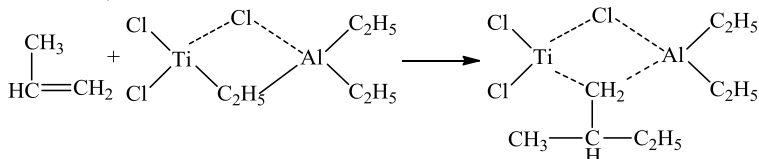


Образование π -комплекса:

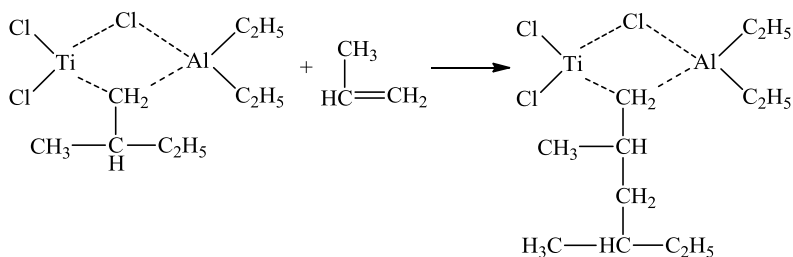


π -комплекс

В π -комплекс внедряется молекула мономера с образованием нового шестичленного цикла с последующей перестройкой его в четырехчленный цикл:



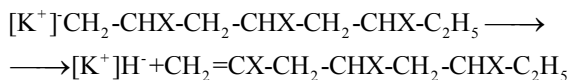
Генерируется катализаторный комплекс исходной структуры, в поле притяжения которого находится первое мономерное звено:



Внедрение каждого следующего мономерного звена происходит через стадию образования перегруппированного π -комплекса, и растущая цепь полимера как бы отодвигается от катализатора.

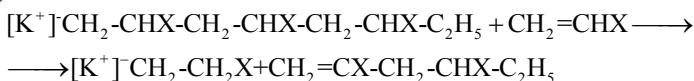
При координационно-ионной полимеризации обрыв молекулярной цепи возможен в результате передачи цепи на металлоорганическое соединение (а) или мономер (б):

а)



здесь $[K^+]$ – катализатор, координационно-связанный с мономером;

б)



Полимеризация на комплексных катализаторах может протекать и без обрыва цепи с образованием «живых» полимеров.

При координационно-ионной полимеризации на катализаторе $Al(C_2H_5)_3-TiCl_3$ образуются полимеры, содержащие до 96 % стереорегулярной структуры. Стереорегулярность уменьшается при наличии в реакционной среде примесей, а также с повышением температуры.

При полимеризации пропилена на катализаторе $Al(C_2H_5)_3-TiCl_3$ значение ММ полимера практически не зависит от температуры и при постоянной концентрации $TiCl_3$ зависит от концентрации $Al(C_2H_5)_3$.

В присутствии катализаторов Циглера - Натта полимеризуются многие мономеры, в том числе этилен, α -олефины и стирол. 1,1-Дизамещенные этилены (например, изобутилен) полимеризуются в присутствии таких катализаторов по ионному механизму, а не по ионно-координационному. Ряд мономеров диенового и ацетиленового типа также полимеризуются под действием катализаторов Циглера-

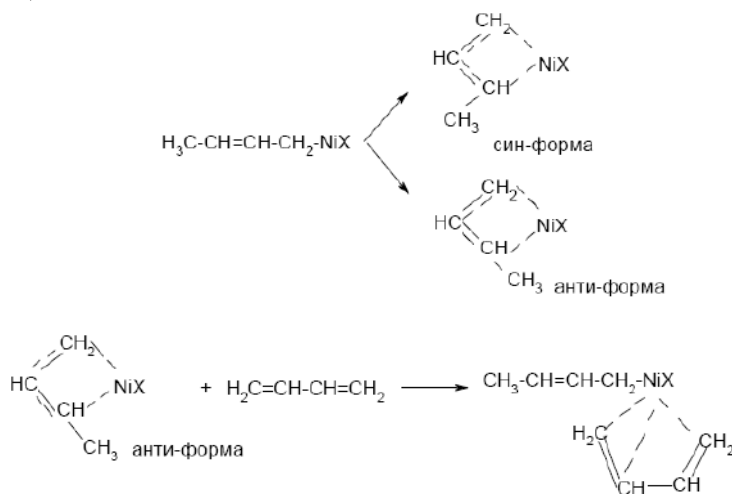
Натта. Такие полярные мономеры, как винилацетат, винилхлорид, акрилаты и метакрилаты, полимеризуются в присутствии катализаторов Циглера - Натта, однако реакция идет по радикальному или ионному механизму.

Ряд полярных мономеров, содержащих электронодонорные атомы, как азот и кислород, не полимеризуются в присутствии вышеуказанных катализаторов. Это связано с тем, что эти мономеры деактивируют катализатор, образуя с ним прочные комплексы или реагируя необратимо с одним из его компонентов.

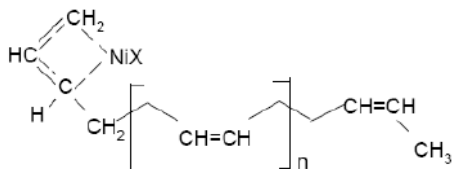
Полярные мономеры можно заполимеризовать на катализаторах Циглера - Натта, если полярные атомы или группы экранировать объемными заместителями. Так, мономеры с гидроксильными или аминными группами полимеризуются, если эти группы превратить в группы $-O-SiR_2$ и $-NR_2$ соответственно.

π -Аллильные комплексы переходных металлов. π -Аллильные комплексы ряда переходных металлов (Ni, Cr, Ti и др.) общей формулы $(C_nH_{2n-1})_mMe$ или $(C_nH_{2n-1})_mMeX$, где X - галоген или другая электроотрицательная группа, нашли широкое применение в производстве бутадиенов.

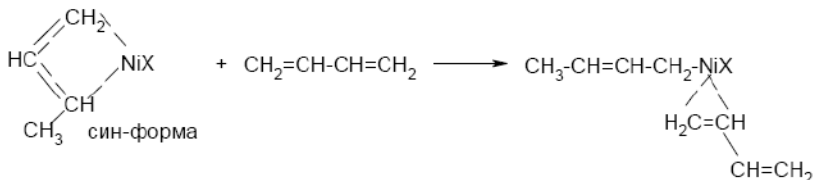
Инициирование проходит при взаимодействии стабильного π -аллильного комплекса никеля с мономером и π -связь катализатора превращается в σ -связь:



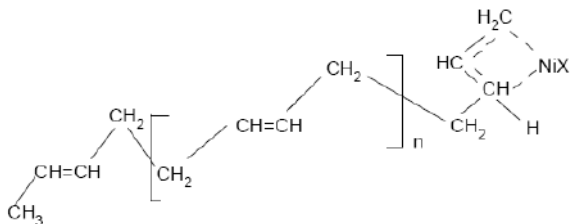
Молекулы бутадиена координируются у атома Ni, под действием координированной молекулы связь Ni-C ослабляется, и молекула мономера внедряется в комплекс, вытесняя кротильный радикал. При этом восстанавливается четырехчленный π -аллильный комплекс. В каждом акте присоединения формируется цепь, в которой звенья находятся в цис-1,4-конфигурации:



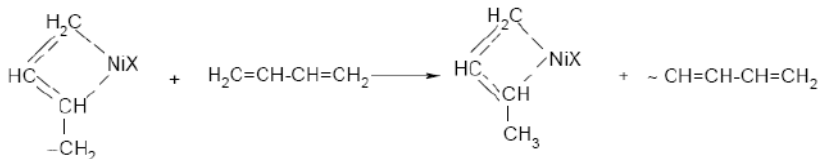
В случае слабых доноров при более восстановленном атоме никеля координация мономера идет по одной двойной связи:



Рост цепи приводит к образованию транс-1,4-формы:



Ограничение роста цепи возможно за счет передачи цепи на мономер, что приводит к регенерации активного центра:



В ряде случаев рост цепи продолжается до израсходования мономера, т.е. образуются «живущие» макромолекулы.

1.1.3. Способы проведения полимеризации

В зависимости от физических условий процессов полимеризацию проводят в массе, в растворе, в суспензии, в эмульсии, а также в твердой и газообразной фазах. Все мономеры могут быть полимеризованы различными способами, но в промышленных условиях наиболее эффективными для того или другого мономера являются один или два способа.

Полимеризация в массе. В данном способе синтеза полимеров мономер является жидкостью, в которой растворяются инициатор и агент передачи цепи (для регулирования ММ полимера) или стабилизатор. Полученную реакционную массу перемешивают для осуществления массо- и теплопереноса. Инициирование может осуществляться путем добавок инициатора, а также УФ- и радиационным облучением. Реакционная система может быть гомогенной, когда полимер растворим в мономере, и в конце процесса получается концентрированный раствор полимера или его расплав. Если образующийся полимер нерастворим в мономере, то реакционная система является гетерогенной, когда полимер образует отдельную жидкую или твердую фазу.

Достоинствами полимеризации в массе являются:

- высокая чистота получаемого полимера (отсутствие загрязнений, вносимых растворителем при других способах полимеризации);
- отсутствие стадии обработки (выделения) полимера с целью удаления растворителя;
- отсутствие стадии сушки полимера;
- полимер получается в виде готового изделия и не требует механической обработки (листовое органическое стекло, бильярдные шары, шахматные фигурки).

Недостатками полимеризации в массе являются:

- увеличение вязкости системы, что затрудняет перемешивание и приводит к образованию полимера с высокой ММ (вследствие нарастания концентрации полимера в ходе полимеризации);
- вследствие высокой экзотермичности процесса и гель-эффекта сильно осложняется отвод тепла.

Отмеченные недостатки препятствуют широкому практическому применению рассматриваемого способа, однако этот способ синтеза используется при полимеризации этилена, стирола и метилметакрилата. В этих случаях эффективность отвода тепла обеспечивается обры-

вом процесса на ранних стадиях или проведением полимеризации в несколько стадий.

Полимеризация в растворе. Это способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в растворенном состоянии. Реакционная система может быть гомогенной или гетерогенной в зависимости от растворимости катализатора и образующегося полимера в реакционной среде. Растворитель должен быть инертен к мономеру и возбудителю полимеризации; чаще всего это алифатические или ароматические углеводороды. Температуру можно изменять в пределах, в которых мономер и растворитель остаются жидкими. Например, катионную полимеризацию изобутилена в растворе осуществляют при минус 100 °С. Процессы при высоких температурах часто проводят при избыточном давлении, чтобы воспрепятствовать кипению реакционной смеси. Концентрацию мономера в растворе изменяют в широких пределах.

В промышленности методом полимеризации в растворе осуществляют все процессы ионной и большую часть процессов координационно-ионной полимеризации, например синтез стереорегулярных каучуков, полиэтилена низкого давления, полипропилена, сополимеров этилена с пропиленом, термоэластопластов, полиизобутилена, полиформальдегида. Радикальная полимеризация в растворе *экономически менее выгодна*, чем в массе или дисперсных водных средах, поэтому ее применяют только в тех случаях, когда конечный продукт используют в виде раствора (лак, клей) или когда другими способами нельзя получить требуемый полимер (например, полиакрилаты, поливинилацетат, пенополистирол, политетрафторэтилен).

В промышленности полимеризацию в растворе проводят в аппаратах, снабженных мешалками, циркуляционными насосами или другими перемешивающими устройствами, реже – в аппаратах трубчатого или колонного типа, непрерывные процессы – обычно в каскадах последовательно соединенных проточных реакторов смешения. *Тепловой режим* процесса регулируют путем теплообмена через рубашку аппарата, а также предварительным охлаждением растворителя и мономера.

При больших реакционных объемах внутрь аппаратов встраивают дополнительные охлаждающие устройства (змеевики, трубчатки, полые плиты). Эффективный теплоотвод и точное поддержание заданной

температуры процесса можно осуществить за счет испарения части растворителя из реакционной зоны при его кипении. После конденсации в выносном холодильнике растворитель возвращают в реактор.

После завершения реакции растворители удаляют испарением под вакуумом или перегонкой с водяным паром. Следы катализатора нейтрализуют. Полимер высушивают под вакуумом или в кипящем слое.

Достоинства полимеризации в растворе: можно тонко регулировать концентрации реагентов, температуру, структуру и состав гомо- и сополимеров, получать высоковязкие полимеры; инертный растворитель обеспечивает легкий контроль теплоотвода и вязкости реакционной смеси.

Недостатки: необходимость выделения и сушки образующегося полимера, значительные капитальные вложения и затраты энергии, обусловленные циркуляцией и регенерацией больших количеств растворителя; растворитель может участвовать в передаче цепи и затрудняет получение высокомолекулярных продуктов; полимер может быть загрязнён остатками растворителя и примесями, в нём содержащимися.

Полимеризация в суспензии. Этот способ используется в промышленности для полимеризации водонерастворимых мономеров. Мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек, которые стабилизируют защитными коллоидами, добавками ПАВ и перемешиванием. Размер образующихся капелек мономера зависит от скорости перемешивания, соотношения взятого мономера к воде, от типа и концентрации стабилизатора.

Инициаторы используют растворимые в мономере. Каждая капля рассматривается как микрореактор, в котором протекает полимеризация. Кинетика полимеризации внутри капель мономера не отличается от кинетики полимеризации в массе.

Преимуществами суспензионной полимеризации являются:

- дисперсионная среда – вода – обеспечивает эффективный теплообмен;
- полимер имеет неширокое ММР, так как в малых каплях неслучайным является контроль за длиной цепи;
- полимер получается в виде гранул и сферических частиц;

- полученный полимер легко отделяется от воды фильтрованием, промывкой водой удаляются остатки ПАВ;
- полученный полимер в виде гранул и крошки легко перерабатывается литьём под давлением либо растворением для получения адгезивов.

Недостатком суспензионной полимеризации является необходимость удаления остатков стабилизаторов, которые сильно загрязняют сточные воды.

Полимеризация в суспензии – конкурирующий технологический процесс, который развивается параллельно с полимеризацией в массе. Процесс используется для получения продукта специальных марок, главным образом пенополистирола. Суспензионный метод производства – полунепрерывный процесс – характеризуется наличием дополнительных технологических стадий (создание реакционной системы, выделение полученного полимера) и периодическим использованием оборудования на стадии полимеризации. Процесс проводится в реакторах объемом 10–50 м³, снабженных мешалкой и рубашкой. Стирол суспензируют в деминерализованной воде, используя стабилизаторы эмульсии; инициатор полимеризации (органические пероксиды) растворяют в каплях мономера, где и происходит полимеризация. В результате образуются крупные гранулы в суспензии полимера в воде. Полимеризацию ведут при постепенном повышении температуры от 40 до 130 °С под давлением в течение 8–14 ч. Из полученной суспензии полимер выделяют центрифугированием, после чего его промывают и сушат. Закономерности суспензионной полимеризации близки к закономерностям полимеризации в массе мономера, но существенно облегчены теплоотвод и перемешивание компонентов системы.

Полимеризация в эмульсии. Промышленное получение водных дисперсий полимеров осуществляется методом эмульсионной полимеризации, являющейся одним из видов свободнорадикальной полимеризации. Для проведения полимеризации диспергируют мономер в водной фазе в виде эмульсии в присутствии эмульгаторов или ПАВ, защитных коллоидов (для стабилизации размеров частиц) и буферных растворов (для постоянства pH среды). В качестве ПАВ используют анионные, катионные и неионные соединения. Эмульгаторы применяют для снижения поверхностного натяжения на границе раздела мономер – вода и облегчения эмульгирования мономера в воде.

Образующаяся эмульсия содержит разные частицы (рис. 1): молекулярный раствор эмульгатора в воде (1) – непрерывная фаза, в нем диспергированы мономерные капли (5), латексные частицы с мономером и полимерными цепями (6) и пустые мицеллы (2), мицеллы с мономером (3) и мицеллы с растущей цепью (4). Если мономер частично растворим в воде, то водный раствор эмульгатора содержит и молекулярно-растворимый мономер:

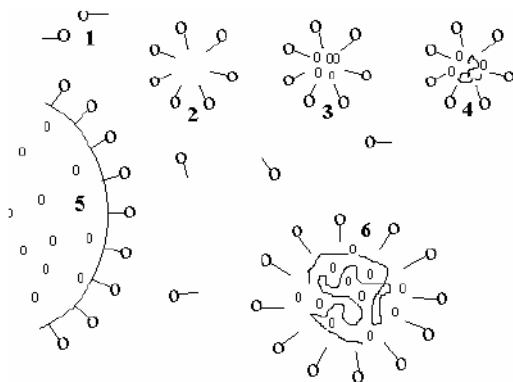


Рис. 1. Схематическое изображение различных частиц при эмульсионной полимеризации: 1 – раствор эмульгатора в воде; 2 – пустая мицелла; 3 – мицелла с мономером; 4 – мицелла с растущей цепью; 5 – капля мономера; 6 – латексная частица с мономером и полимерными цепями

В эмульсионной полимеризации используют водорастворимые инициаторы (персульфаты, гидропероксиды, редокс-системы). Мономер в воде нерастворим, и молекулы инициатора не попадают в капли мономера.

Полимеризация начинается на поверхности мицелл, где содержится инициатор, и постепенно переходит внутрь мицелл. В ходе реакции мономер внутри мицелл расходуется и дополнительно вводится в мицеллы из капель мономера. Полимерная цепь растёт до тех пор, пока в мицеллу не попадёт другой радикал и не оборвёт цепь. По мере образования полимера макромолекулы агломерируют между собой в более крупные частицы, которые окружаются слоем эмульгатора.

На некоторой стадии реакции весь эмульгатор переходит из мицелл в слой, адсорбированный на поверхности полимерных частиц.

Мономер продолжает поступать из мономерных капель в набухшие полимерные частицы. По окончании полимеризации образуются мелкие частицы полимера, стабилизированные слоем эмульгатора и равномерно распределенные в водной фазе. Эту дисперсию называют *латексом*.

Латекс используют как готовый продукт (в качестве адгезивов, красок), либо из латекса выделяют полимер путём разрушения эмульсии добавками электролитов, или высушиванием, или вымораживанием.

Механизм эмульсионной полимеризации сложен и зависит от растворимости мономера в воде, инициатора в воде и мономере, от соотношения мономера и воды, эмульгатора и воды, типа эмульгатора и др.

В отличие от полимеризации в растворе в результате эмульсионной полимеризации получают макромолекулы полимера, содержащиеся внутри латексных частиц, равномерно распределенных в водной фазе. Таким образом, молекулярная масса полимера не влияет на вязкость получаемых продуктов, что позволяет применять в качестве пленкообразователей для ЛКМ высокомолекулярные полимеры (с молекулярной массой более 106), которые невозможно использовать в виде растворов из-за их очень высокой вязкости.

Достоинствами эмульсионной полимеризации являются:

- легкость регулирования теплосъёма;
- высокая скорость процесса и образование полимера с высокой ММ;
- продукт эмульсионной полимеризации – латекс используется как готовый продукт, что исключает стадию выделения полимера из реакционной массы;
- возможно получение высокомолекулярных латексов, имеющих малую вязкость, что облегчает его перемешивание и транспортировку.

Недостатками эмульсионной полимеризации являются:

- неизбежность загрязнения полимера остатками эмульгатора и другими ингредиентами системы;
- трудность удаления эмульгаторов из сточных вод;
- в тех случаях, когда целевым продуктом не является латекс, необходима дополнительная операция выделения полимера.

Полимеризация в твердой фазе. При полимеризации мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии, молекулы мономера жестко фиксированы в пространстве, и подвижность их крайне ограничена, что определяет особенности кинетики процесса и структуру возникающих макромолекул. В большинстве случаев для инициирования твердофазной полимеризации используют γ -излучение или ускоренные электроны.

Переход мономерного кристалла в полимер связан с изменением как средних расстояний между отдельными фрагментами (межмолекулярные расстояния меняются на длины химических связей), так и пространственной ориентации мономерных звеньев.

Имеются два крайних случая:

1) структура мономерного кристалла существенно определяет структуру полимера (как, например, в случае твердофазной полимеризации сопряженных диацетиленов или триоксана);

2) полимер возникает как самостоятельная фаза в протяженных дефектах кристаллической решетки мономера, что приводит к дальнейшей ломке мономерного кристалла; образующаяся полимерная фаза аморфна (например, при твердофазной полимеризации акриламида).

Если геометрические параметры кристаллической решетки мономера находятся в определенном соответствии с параметрами образующихся макромолекул, кристаллическая решетка может непосредственно влиять на ориентацию и строение растущих полимерных цепей. Образующиеся при этом макромолекулы обычно ориентированы вдоль определенной оси исходного кристалла в направлении, по которому взаимное расположение мономеров оптимально для образования химических связей между ними (топотактический процесс). Так происходит твердофазная полимеризация некоторых циклических мономеров с раскрытием цикла, например триоксана, γ -пропиолактона, а также 2,5-дистирилпиразина, бис-(*n*-толуолсульфонат)-2,4-гександиола.

Некоторые мономеры способны включаться в полости кристаллической решетки другого вещества, образуя более или менее упорядоченные в пространстве ряды или слои. Так, молекулы мочевины и тиомочевины в присутствии виниловых и диеновых мономеров (в частности, 2,3-диметил-1,3-бутадиена) образуют гексагон. кристаллы с каналами, заполненными линейными последовательностями мономеров.

При радиационном иницировании в этих канальных комплексах происходит полимеризация, сохраняющая некоторые черты топотактического процесса.

Преимуществами твёрдофазной полимеризации являются возможность получения полимеров с более высокой ММ и более регулярной структурой, чем при полимеризации в воде и в расплаве.

Недостатком твёрдофазной полимеризации являются необходимость защиты обслуживающего персонала от облучения; малая скорость полимеризации.

Полимеризация в газообразной фазе. Это способ проведения полимеризации, при котором мономер находится в газовой фазе, а продукт реакции образует твердую дисперсную или жидкую фазу.

Скорость газофазной полимеризации зависит от скорости диффузии мономера из газовой фазы в зону реакции и к активным центрам роста цепи в конденсированной фазе; от растворимости и сорбции мономера полимерной фазой; от удельной поверхности частиц катализатора, нанесенных на твердый сорбент при гетерогенной полимеризации. В зависимости от способа иницирования рост цепей может происходить в газовой фазе с последующей агрегацией образовавшихся макромолекул или в частицах полимера.

Для множества систем найдено отрицательное значение эффективной энергии активации полимеризации, что обусловлено уменьшением концентрации мономера, адсорбированного полимерными частицами или растворенного в них, с повышением температуры. Отсутствие приводит к снижению роли передачи цепи и росту средней молекулярной массы полимера. Теплообмен в газофазной полимеризации определяется теплопередачей от твердых частиц полимера к газу и зависит от отношения поверхности частиц к их объему.

Ранее из-за сложности регулирования теплоотвода распространение в мировой практике получила только газофазная полимеризация этилена при высоком давлении (100-300 МПа), протекающая по свободнорадикальному механизму (инициаторы $-O-O-$).

В этом процессе плотность газообразного мономера в критической точке приближается к плотности жидкой фазы ($0,5 \text{ г/см}^3$), и реакционная масса представляет собой раствор полимера в мономере. Впоследствии быстрое развитие получила газофазная полимеризация в псевдосжиженном слое на высокоэффективном металлоорганическом

катализаторе, нанесенном на твердый тонкодисперсный носитель (например, силикагель). В реактор непрерывно или периодически вводят катализатор и газообразный мономер под давлением 1–3 МПа, создающий псевдосжиженный слой частиц катализатора.

В результате полимеризации мономера частицы катализатора укрупняются, оседают и периодически удаляются из реактора. Мономер циркулирует в системе реактор-выносной холодильник-компрессор, обеспечивая тем самым отвод тепла реакции. Степень превращения мономера за один проход 1–3 %, поэтому объем реактора велик и при производительности 70–100 тыс. т/год составляет до 600 м³. В некоторых реакторах применяют дополнительные перемешивающие устройства.

Преимущества способа: отсутствие растворителей и разбавителей, что упрощает конечную обработку продуктов полимеризации; крупные частицы полимера размером около 0,3–0,5 мм можно непосредственно использовать для переработки в изделия, минуя грануляцию; исключаются промывка, фильтрация, сушка продукта, регенерация растворителя, в результате чего резко снижаются затраты энергии. По этому способу производят полиэтилен высокой плотности, сополимер этилена с высшими олефинами, который по свойствам близок полиэтилену низкой плотности, полипропилен.

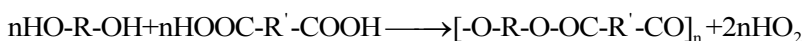
Газофазную привитую сополимеризацию используют для поверхностной модификации волокон и пленок, поверхности которых для создания активных центров полимеризации предварительно облучают УФ-светом или излучением высокой энергии, окисляют.

1.2. Поликонденсация

Поликонденсация является эффективным методом получения ряда промышленных полимеров, и в частности волокнообразующих – полиамидов, полиэфирных смол, лавсана.

Поликонденсация – это процесс образования полимеров из двух- или полифункциональных соединений, который сопровождается выделением побочного низкомолекулярного вещества (вода, спирты, галогенводороды и др.).

Например, синтез сложного полиэфира из гликоля и дикарбоновой кислоты:



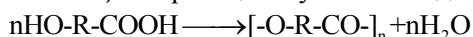
В результате выделения низкомолекулярных побочных продуктов элементный состав полимера не соответствует составу исходных мономеров.

При поликонденсации образование полимера идет за счет взаимодействия функциональных групп. Реакция протекает по ступенчатому механизму (т.е. последовательными актами), и рост цепи протекает очень медленно (в отличие от быстрого роста при цепной полимеризации). Первоначально образуется димер, затем – тример, далее – тетрамер и т.д.

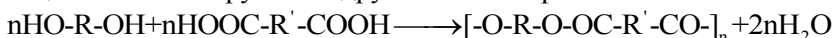
1.2.1. Классификация и терминология

В зависимости от числа участвующих в реакции мономеров различают гомополиконденсацию и гетерополиконденсацию.

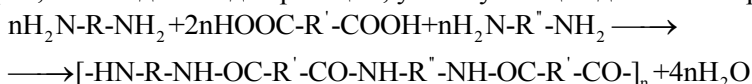
Гомополиконденсация – реакция с участием одного мономера:



Гетерополиконденсация – это реакция с участием двух мономеров, у которых функциональные группы одного мономера реагируют с функциональными группами другого мономера



Сополиконденсацией называется реакция, в которой помимо мономеров, необходимых для реакции, участвует ещё один мономер:

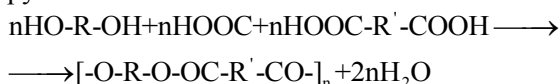


В зависимости от участия одинаковых или различных функциональных групп различают гомофункциональную и гетерофункциональную поликонденсацию.

Гомофункциональная – реакция с участием одинаковых функциональных групп:



Гетерофункциональная – реакция с участием различных функциональных групп:



В зависимости от числа функциональных групп у мономеров получаются различные продукты: линейные (если участвуют в реакции

две группы) и трехмерные (при участии трёх или полифункциональных мономеров).

Если поликонденсация сопровождается циклизацией, то процесс называется *полициклоконденсацией*.

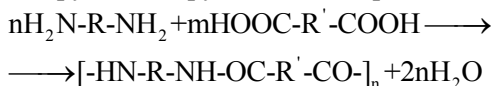
В зависимости от обратимости реакции различают равновесную (обратимая) и неравновесную (необратимая) поликонденсацию. Это разделение на две группы реакций определяется строением исходных веществ и способом проведения реакции. При *равновесной поликонденсации* полимер взаимодействует с побочным низкомолекулярным веществом. При *неравновесной поликонденсации* отсутствует взаимодействие полимера с низкомолекулярным продуктом реакции.

Мономеры при поликонденсации делят на три группы:

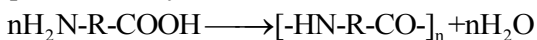
1) мономеры с одинаковыми функциональными группами, способными реагировать между собой:



2) мономеры с одинаковыми функциональными группами, неспособными реагировать между собой, но способными реагировать с функциональными группами другого мономера:



3) мономеры с различными функциональными группами, способными реагировать между собой:



1.2.2. Процессы, сопутствующие поликонденсации

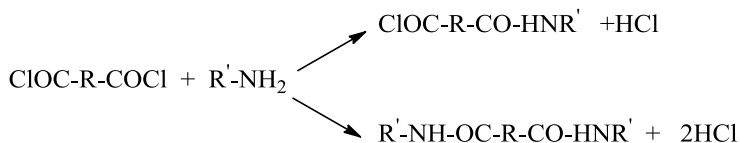
Сопутствующие основному процессу реакции могут подавлять основную реакцию, ухудшать качество полимера и увеличивать расход сырья, т.е. их роль отрицательная. По природе сопутствующие процессы разделяют на физические и химические.

К физическим сопутствующим процессам относят:

- исключение функциональных групп из реакции вследствие самопроизвольного выпадения полимера в осадок;
- блокирование функциональных групп молекулами растворителя;
- изменение реакционной способности функциональных групп вследствие увеличения вязкости реакционной системы.

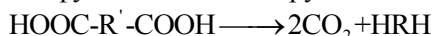
К химическим сопутствующим процессам относят:

– нежелательные реакции функциональных групп с примесями, растворителями, монофункциональными добавками, например:

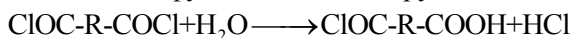


– химические превращения функциональных групп вследствие побочных реакций с участием примесей, например:

1) разложение функциональных групп:



2) видоизменение функциональных групп:

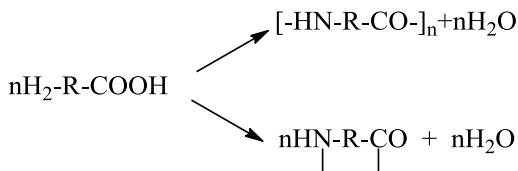


1.2.3. Реакции, осложняющие поликонденсацию

Осложняющими поликонденсацию являются реакции циклизации и деструкции макромолекул.

Циклизация. В зависимости от механизма процессы циклизации разделяют на внутри- и межмолекулярные. *Внутримолекулярная циклизация* происходит при взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной молекуле мономера.

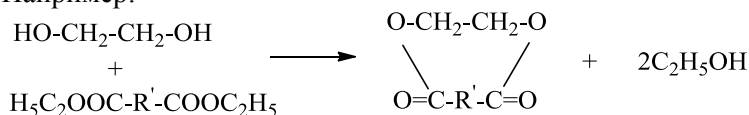
Например, побочная реакция циклизации при синтезе полиамида из аминокислоты:



Внутримолекулярную циклизацию можно предотвратить увеличением концентрации мономеров и снижением температуры реакции.

Межмолекулярная циклизация происходит при взаимодействии функциональных групп различных молекул.

Например:



Легкоциклизующимися являются соединения, которые образуют 5–7-членные циклы, но возможно образование 20–40-членных циклов из промежуточных продуктов поликонденсации.

Осложняющая реакция циклизации протекает в случае обратной поликонденсации – при взаимодействии полимеров с низкомолекулярными побочными продуктами.

Деструкция макромолекул. Является также осложняющей реакцией при поликонденсации. Деструкция может протекать при взаимодействии продуктов поликонденсации с низкомолекулярными соединениями. К таким реакциям относятся гидролиз и ацидолиз.

Гидролиз – это деструкция макромолекул под действием воды.

Ацидолиз – это деструкция макромолекул под действием безводных кислот.

Деструкцию предотвращают удалением низкомолекулярного продукта из зоны реакции.

1.3. Способы проведения поликонденсации

Основными способами проведения процессов поликонденсации являются: в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз (межфазная) и в твердой фазе.

Поликонденсация в расплаве. Это способ проведения поликонденсаций (как правило, равновесной) в отсутствие растворителя или разбавителя; образующийся полимер находится в расплавленном состоянии. Исходные вещества (и иногда катализатор) нагревают при температуре, на 10–20 °С превышающей температуру плавления (размягчения) образующегося полимера (обычно при 200–400 °С). Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс вначале проводят в атмосфере инертного газа (часто осушенного), а заканчивают в вакууме для более полного удаления низкомолекулярных продуктов реакции и смещения равновесия в сторону образования высокомолекулярного полимера.

Преимущества способа: возможность применения малореакционноспособных мономеров, сравнительная простота технологической схемы, высокие выход и степень чистоты образующегося полимера, возможность формования из полученного расплава полимера волокон и пленок.

Недостатки: необходимость использования термически устойчивых мономеров и проведения процесса при высоких температурах, длительность процесса, использование катализаторов.

Из-за высокой вязкости расплавов большинства полимеров скорость на заключительных стадиях процесса определяется не столько активностью реагирующих групп, сколько *диффузионными факторами* (подвижностью макромолекул).

Для получения полимеров с высокой ММ необходимо соблюдать стехиометрическое соотношение мономеров. Это соотношение может нарушаться по следующим причинам: 1) разложение функциональных групп одного из мономеров при высоких температурах (декарбоксилирование или окисление), 2) унос части более летучего мономера током инертного газа или его испарение (возгонка) в вакууме. Во избежание этого в начале процесса поддерживают минимально необходимую температуру и повышают её после превращения основной массы мономеров в олигомеры.

Поликонденсация в расплаве - практически единственный промышленный способ синтеза алифатических полиамидов и сложных полиэфиров (например, *полиамида-6,6* и *полиэтилентерефталата*). Её осуществляют по периодической и непрерывной схемам. В первом случае процесс проводят в автоклаве, выдавливая из него готовый полимер азотом через обогреваемый вентиль. Непрерывный процесс проводят в U- и L-образных, а также трубчатых реакторах, снабженных на выходе полимера шнековой мешалкой, обеспечивающей эффективное перемешивание расплава и его выдавливание через фильеру в виде моноволокна, жгута или пленки. Трубчатый аппарат не нуждается в мешалке, так как процесс проходит в тонком слое.

Поликонденсация в растворе. Это способ проведения поликонденсации, при котором мономеры и образующийся полимер находятся в растворе в одной фазе. Возможны различные варианты метода, когда мономер и (или) полимер частично растворимы в реакционной среде. Для получения полимеров высокой ММ мономеры и полимер должны, как правило, полностью растворяться в реакционной среде, что достигается использованием смеси двух и более растворителей или повышением температуры реакции. Обычно процесс проводят при 25–250 °С. Получаемый полимер может образовывать термодинамически неустойчивые (метастабильные) растворы или лиотропные жидкокристаллические системы. После выпадения полимера из такого

раствора заново растворить его в данном растворителе не удастся. В выпавшем в осадок кристаллическом полимере, не набухающем в реакционном растворе, рост макромолекул прекращается; в аморфном полимере, способном к набуханию – продолжается. Выпадение из реакционного раствора полимера может приводить к его кристаллизации.

Преимущества способа: возможность проведения процесса при сравнительно невысоких температурах; способность растворителя выполнять функции катализатора; хорошая теплопередача; возможность непосредственного использования полученных растворов полимеров для изготовления пленок и волокон.

Отличительная особенность - влияние природы растворителя на молекулярную массу и структуру образующегося полимера. Известны примеры, когда растворитель (пиридин, третичные амины, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон и др.) связывает кислоту, образующуюся в реакции, например при *полиэтерификации* или *полиамидировании*. Растворитель и содержащиеся в нем примеси, например H_2O , могут вызывать протекание побочных реакций, приводящих к блокированию функциональных групп.

В лабораторной практике методом полимеризации в растворе синтезируют различные *карбо-* и *гетероцепные полимеры*, в том числе элементоорганические (полиацетилены, полиамиды, сложные и простые полиэфиры, полисульфоны, полигетероарилены, полисилоксаны и др.).

Технология и аппаратное оформление зависят от типа поликонденсации. При равновесной (обратимой) поликонденсации в растворе процесс проводят при 100–250 °С и применяют растворители, которые хорошо растворяют образующиеся полимеры, а низкомолекулярные продукты реакции - плохо. Температура кипения таких растворителей должна быть выше, чем у низкомолекулярных продуктов реакции. Иногда используют растворители, образующие с низкомолекулярным продуктом реакции азеотропную смесь, температура кипения которой ниже, чем у растворителя (*азеотропная поликонденсация*). В промышленности этот процесс применяют редко. Первая стадия производства ряда сложных полиэфиров, например полиэтилентерефталата, представляет собой разновидность равновесной поликонденсации в растворе, когда растворителем служит один из мономеров (в данном примере - этиленгликоль), взятый в избытке.

Неравновесную (необратимую) поликонденсацию в растворе подразделяют на низко- и высокотемпературную - температуры процесса соответственно ниже 100 °С и выше 100 °С (чаще до 200 °С). Разновидность низкотемпературной поликонденсации в растворе - эмульсионная поликонденсация, когда образование полимера происходит в органической фазе водно-органической гетерогенной системы. Выделяющийся HNaI нейтрализуют в водной фазе карбонатами или гидроксидами щелочных металлов. В промышленности неравновесную поликонденсацию в растворе используют в производстве *полиамидов*, *поликарбонатов*, *полиарилатов*, *полигетероариленов* и осуществляют по периодической схеме.

Межфазная поликонденсация. Это процесс получения полимеров, происходящий на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, реже – жидкости и газа или твердого вещества и жидкости. Одной из фаз чаще всего бывает водный раствор мономера, другой – раствор второго мономера в органическом растворителе.

По ряду признаков, особенно внешних, к межфазной поликонденсации примыкает эмульсионная, или суспензионная, поликонденсация, проводимая в смеси двух смешивающихся растворителей в присутствии неорганических солей или оснований, обуславливающих создание двухфазной системы.

По ряду закономерностей межфазная поликонденсация как ступенчатый процесс аналогична другим разновидностям поликонденсации, но протекающим в однофазной системе (расплаве, растворе). Однако имеются и особенности, связанные со специфической ролью границы раздела фаз, например возможность достижения высоких молекулярных масс полимеров при незначительном их выходе и (или) отклонении от стехиометрического соотношения реагирующих веществ.

Межфазная поликонденсация – неравновесный процесс; скорость ее определяется диффузионными факторами. Поэтому с целью увеличения поверхности (границы) раздела фаз процесс проводят при высоких скоростях перемешивания в присутствии эмульгаторов (ПАВ, чаще – щелочных солей сульфокислот). В межфазной поликонденсации используют реакционноспособные мономеры (дихлорангидриды кислот вместо самих кислот или их эфиров, диизоцианаты и др.), проводят ее за короткое время (минуты), обычно при комнатной темпера-

туре. При синтезе методом межфазной поликонденсации, например, полиамидов дихлорангидрид кислоты растворяют в органическом растворителе, не смешивающемся с водой, в которой растворяют другой мономер - диамин. Чаще всего используют бензол, ксилол, хлороформ и другие ароматические или алифатические хлорированные и нехлорированные растворители. В момент взаимодействия растворов на границе раздела фаз образуется пленка, при непрерывном удалении которой приводятся во взаимодействие новые порции мономеров. Если в реакции выделяются низкомолекулярные вещества, отрицательно влияющие на процесс, в реакционную среду вводят соответствующие акцепторы, например в случае выделения HCl добавляют NaOH , Na_2CO_3 ; сильные основания используют в синтезе поликарбонатов и полиарилатов для перевода бисфенолов в их более реакционноспособную феноксидную форму.

Интенсивные исследования в области межфазного катализа позволили применить четвертичные аммониевые соединения и краун-эфиры в качестве эффективных катализаторов межфазной поликонденсации. Это обеспечивает интенсификацию процесса, получение полимеров более высокой молекулярной массы и использование в межфазной поликонденсации менее реакционноспособных мономеров.

Межфазная поликонденсация – эффективный препаративный метод получения разнообразных полимеров, например поликарбонатов, полиарилатов, полиамидов, полиуретанов.

Использование межфазной поликонденсации в промышленности ограничено вследствие необходимости применения больших объемов жидких фаз, регенерации органических растворителей и утилизации побочно образующихся неорганических солей, которые ввиду трудного удаления ухудшают свойства полимера.

Поликонденсация в твёрдой фазе. Способ проведения поликонденсации, когда мономеры или олигомеры находятся в кристаллическом или стеклообразном состоянии и образуется твердый полимер. Возможна разновидность твердофазной поликонденсации, когда в ходе ее исходные вещества плавятся или размягчаются. По многим признакам (условия проведения, закономерности процесса) твердофазная поликонденсация похожа на поликонденсацию в расплаве. Подробно изучена твердофазная поликонденсация алифатических ω -аминокислот, для которых характерно наличие автокатализа вслед-

ствие увеличения в ходе реакции поверхности раздела мономер-полимер, на которой молекулы мономера более подвижны, чем в кристалле.

Метод используют для получения полигетероариленов из высокореакционноспособных мономеров. Проводя процесс под давлением в пресс-форме, совмещают синтез полимера и формование изделия. Таким способом, в частности, получают монолитные изделия из полиимидов, поли(ароилден-*бис*-бензимидазолов).

Важная разновидность твердофазной поликонденсации - вторая стадия процесса образования многих *полигетероариленов*, осуществляемая в пленках или волокнах, сформованных из предварительно полученных промежуточных высокомолекулярных полимеров (форполимеров). Это - термический процесс внутримолекулярной полициклизации, проводимой в токе инертного газа или вакууме при температурах, лежащих обычно ниже температуры стеклования промежуточного полимера (например, полиамидокислоты) или выше её, но ниже температуры стеклования или температуры размягчения конечного полигетероарилена. В отдельных случаях (например, при превращении полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы) наблюдается кинетическое торможение процесса из-за повышения температуры стеклования в ходе циклизации; тогда прибегают к ступенчатому повышению температуры. Иногда полициклизация сопровождается твердофазной поликонденсацией по концевым функциональным группам макромолекул, приводя к повышению молекулярной массы полимера.

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

2.1. Полиэтилен

Полиэтилен – физиологически нейтральный, без запаха. Обладает низкой паро- и газопроницаемостью. Полиэтилен не реагирует со щелочами любой концентрации, с растворами любых солей, карбоновыми, концентрированной соляной и плавиковой кислотами. Устойчив к спирту, бензину, воде, маслу. Разрушается 50 %-ной азотной кислотой, а также жидкими и газообразными хлором и фтором. Нерастворим в органических растворителях и ограниченно набухает в них. Полиэтилен стоек при нагревании в вакууме и атмосфере инертного газа. Но на воздухе деструктируется при нагревании уже при 80 °С. Устойчив к низким температурам (до –70 °С). Под действием солнечной радиации, особенно ультрафиолетовых лучей, подвергается фотодеструкции (в качестве светостабилизаторов используются сажа, производные бензофенонов), имеет очень низкую адгезию. Практически безвреден, из него не выделяются в окружающую среду опасные для здоровья человека вещества. По электрическим свойствам ПЭ как неполярный полимер относится к высококачественным диэлектрикам.

Полиэтилен наряду с широким комплексом положительных свойств обладает и рядом недостатков. К ним относятся в первую очередь старение под действием солнечного света, ползучесть (развитие деформации при длительном действии статических нагрузок), образование трещин в изделиях, находящихся длительное время в напряженном состоянии, невысокая рабочая температура (до 70 °С), недостаточная механическая прочность и в ряде случаев химическая стойкость, горючесть, непрозрачность.

Комплекс физико-механических, химических и диэлектрических свойств ПЭ позволяет широко применять его во многих отраслях промышленности (кабельной, радиотехнической, химической, легкой, медицине, в производстве изделий бытового назначения и др.). Полиэтилен используют для изоляции электрических проводов, производства пленок и листов, тары, труб, литевых и формованных изделий.

Полиэтилен перерабатывается всеми основными методами переработки термопластов.

В зависимости от способа получения различают полиэтилен высокого давления (ПЭВД) – высокомолекулярный продукт, получаемый

полимеризацией этилена при высокой температуре (до 300 °С) и давлении до 250 МПа в присутствии инициаторов радикального типа, и полиэтилен низкого давления (ПЭНД), получаемый при давлении до 6 МПа в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов.

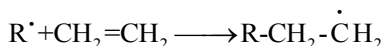
Получаемые полимеры различаются по плотности. ПЭВД имеет плотность 920–930 кг/м³, характеризуется широким молекулярно-массовым распределением, наличием коротко- и длинноцепных разветвлений макромолекул. Макромолекулы ПЭНД отличаются линейной структурой и отсутствием длинноцепных ответвлений. ПЭНД имеет плотность 950–960 кг/м³. С учетом этого обстоятельства в мировой практике ПЭВД называют полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), а вторую разновидность (ПЭНД) – полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП).

Кроме того, существует несколько подклассов полиэтилена, отличающихся от традиционных более высокими эксплуатационными характеристиками. В частности, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен, получаемый на металлоценовых катализаторах, бимодальный полиэтилен.

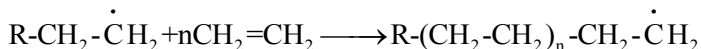
Как правило, полиэтилен выпускают в виде стабилизированных гранул диаметром 2–5 мм в окрашенном и неокрашенном виде. Но возможен и промышленный выпуск полиэтилена в виде порошка.

Производство полиэтилена высокого давления. В промышленности ПЭНП (920–930 кг/м³) получают непрерывным методом путем полимеризации этилена в трубчатом реакторе или в автоклаве.

Полимеризация в трубчатом реакторе осуществляется при давлении 150–300 МПа и температуре 240–280 °С в присутствии инициаторов радикального типа (кислорода, пероксидов и др.). В процессе полимеризации кислород, взаимодействуя с этиленом, приводит к образованию радикалов R[•], легко реагирующих с этиленом (зарождение цепи):

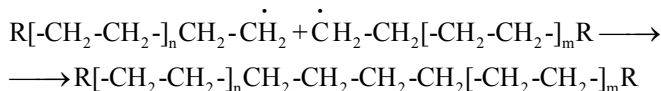


Получающиеся при этом радикалы присоединяются к другим молекулам этилена. Этот процесс называется ростом цепи:

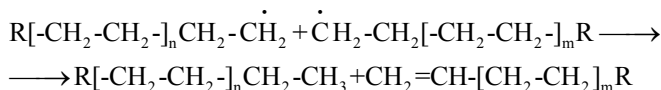


Рост цепи заканчивается обрывом, который может происходить по механизму рекомбинации макрорадикалов (а) или диспропорционирования (б). Для полимеризации этилена характерна побочная реакция передачи кинетической цепи на макромолекулы полимера (в):

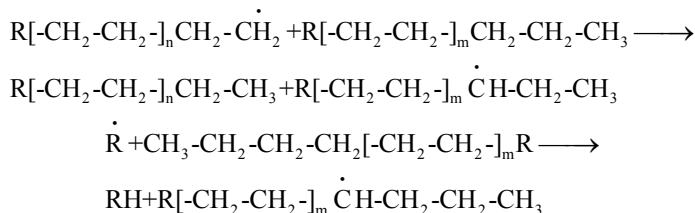
а)



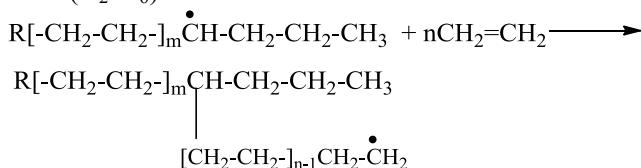
б)



в)



К возникшему радикальному центру могут присоединяться молекулы этилена, что приводит к образованию боковых цепей различной длины (C_2-C_6):



Получение полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе. Технологический процесс получения ПЭВД включает следующие основные стадии: смешение этилена с инициатором и возвратным газом, сжатие этилена, полимеризация этилена, отделение непрореагировавшего этилена от полиэтилена, гранулирование и выгрузка ПЭ (рис. 2).

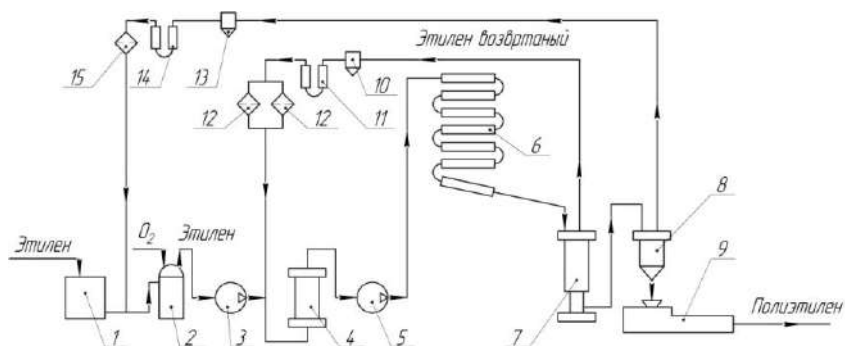


Рис. 2. Схема производства полиэтилена низкой плотности при высоком давлении в присутствии инициатора кислорода: 1 – хранилище этилена; 2 – смеситель этилена низкого давления; 3 – компрессор первого каскада; 4 – смеситель этилена высокого давления; 5 – компрессор второго каскада; 6 – трубчатый реактор; 7 – отделитель высокого давления; 8 – отделитель низкого давления; 9 – экструдер-гранулятор; 10, 13 – циклоны; 11, 14 – холодильники; 12, 15 – фильтры

Свежий этилен (чистоты не менее 99,9 %) из хранилища 1 под давлением 0,8–1,2 МПа и возвратный этилен из отделителя низкого давления 8 поступают в смеситель 2, в котором смешиваются с инициатором - кислородом [до 0,002–0,006 % (об.)], а затем – в многоступенчатый компрессор первого каскада 3. Этилен, сжатый до 25–30 МПа, смешивается в смесителе 4 с возвратным этиленом, поступающим из отделителя высокого давления 7, и при температуре 40–45 °С направляется в компрессор второго каскада 5.

В поршневых компрессорах происходит многоступенчатое последовательное сжатие этилена. Между ступенями сжатия этилен пропускают через холодильники для охлаждения и сепараторы для отделения смазки, просачивающейся через уплотнительные узлы компрессора (вазелиновое и индустриальное масло, глицерин).

Этилен, сжатый до 150–300 МПа, при температуре 70–75 °С поступает в трубчатый реактор 6. Он может быть введен как в первую, так и в последующие зоны реактора. В реакторе происходит лишь частичная полимеризация этилена (10–12 %) при 180–280 °С. Смесь расплавленного ПЭ и этилена при температуре 260–280 °С поступает в отделитель высокого давления 7, в котором давление снижают до 25 МПа. При этом непрореагировавший этилен отделяется от ПЭ и

рециклируется через циклон 10, холодильник 11 и фильтр 12 на смешение со свежим мономером.

ПЭ в виде расплава из нижней части отделителя 7 поступает в отделитель низкого давления 8, в котором снижают давление до 0,13–0,18 МПа. Непрореагировавший этилен возвращается в цикл после последовательного прохождения циклона 13, холодильника 14, фильтра 15 и компрессора для сжатия до 0,8–1,2 МПа. Расплавленный ПЭ поступает в экструдер с высокопроизводительным коротким червяком 9, продавливается через фильеры в виде стренгов, которые режутся вращающимся ротационным ножом на гранулы. В расплав до его грануляции могут вводиться специальные добавки: термостабилизаторы, антиоксиданты, красители, пигменты, что определяет марочный асортимент ПЭ.

Трубчатый реактор состоит из прямых отрезков труб, соединенных изогнутыми трубами (калачами) последовательно друг с другом и снабженных рубашками. Реактор обогревается перегретой водой с температурой 190–200 °С. В первой его части происходит подогрев этилена до 180–200 °С, во второй части - полимеризация этилена при 180–280 °С. Повышение температуры во второй части реактора частично обусловлено тем, что полимеризация этилена сопровождается выделением большого количества тепла.

При работе трубчатых реакторов в них периодически ступенчато (до 10–15 МПа) сбрасывают давление (хлопки) в целях отделения полиэтилена, налипшего на внутренние поверхности труб и ухудшающего теплопередачу к реакционной среде.

Разработаны процессы получения ПЭ в *трехзонных трубчатых реакторах* с конверсией этилена до 20–30 %. Это достигается в результате усовершенствования скоростного режима, зонного обогрева реактора, зонного ввода этилена, повышения давления до 300 МПа, использования высокотемпературных перекисных инициаторов.

Получение полиэтилена высокого давления в автоклаве с мешалкой. Автоклавный способ получения ПЭВД осуществляется по схеме, близкой к схеме производства ПЭ в трубчатом реакторе (рис. 3). Различия заключаются в конструкции реактора, который представляет собой автоклав с мешалкой (скорость вращения мешалки 10–15 с⁻¹), а также в методике подготовки инициаторов полимеризации (используют чаще всего пероксиды и пероксиэфир, которые растворяют в маслах и подают в автоклав с помощью плунжерных насосов). Между автоклавом и отделителем высокого давления для охлаждения

расплава ПЭ (он может содержать остаток инициатора) и прекращения реакции полимеризации этилена установлен холодильник типа «труба в трубе». Температура подаваемого этилена 35–40 °С, температура реакции 150–280 °С, давление 100–300 МПа.

Марочный ассортимент выпускаемого ПЭ определяется температурой процесса, давлением в автоклаве и количеством одного или смеси различных инициаторов. При использовании смеси инициаторов процесс проводят таким образом, чтобы в автоклаве поддерживалась разная температура по зонам (двухзонный процесс), соответствующая температурам распада применяемых инициаторов и обеспечивающая производство ПЭ с заданной полидисперсностью и средней молекулярной массой. Температура в автоклаве замеряется в четырех-шести точках по высоте. Обогрев автоклава в период пуска осуществляется горячим воздухом через секционные рубашки, а охлаждение в период его работы — охлажденным воздухом. Контроль и регулирование процесса выполняются автоматически дистанционно с центрального пульта управления. Конверсия этилена в автоклавах составляет 14–16 %.

Рассмотренными выше методами полимеризации при высоком давлении можно получать не только ПЭ, но и разнообразные сополимеры этилена с винилацетатом, эфирами акриловой, метакриловой и малеиновой кислот, непредельными кислотами (акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой, итаконовой), пропиленом и другими мономерами.

Полимеризация этилена при высокой температуре характеризуется высокой экзотермичностью.

Эту теплоту следует отводить из зоны реакции, так как в противном случае из-за резкого повышения температуры и бурного течения процесса этилен разлагается, вплоть до взрыва. Теплота отводится с помощью теплоносителя, циркулирующего в рубашке реактора.

Сравнение технологических схем производства ПЭ в трубчатом реакторе и в автоклаве с перемешивающим устройством показывает, что каждая из схем имеет определенные преимущества. В трубчатом реакторе в отличие от автоклава отсутствуют движущиеся части, полимер менее загрязнен. Однако получаемый ПЭ может иметь большую полидисперсность. В автоклаве равномернее тепловой режим (часть теплоты полимеризации расходуется на нагревание этилена до температуры реакции), металлоемкость схемы с автоклавом ниже металло-

емкости схемы с трубчатым реактором. Первая схема обеспечивает получение ПЭ для пленочных материалов, а вторая – получение ПЭ, применяемого при изготовлении покрытий для изоляции электрических проводов, кабелей и др.

Получение полиэтилена низкого давления газозфазным методом. Принципиальная схема получения полиэтилена низкого давления показана на рис. 3.

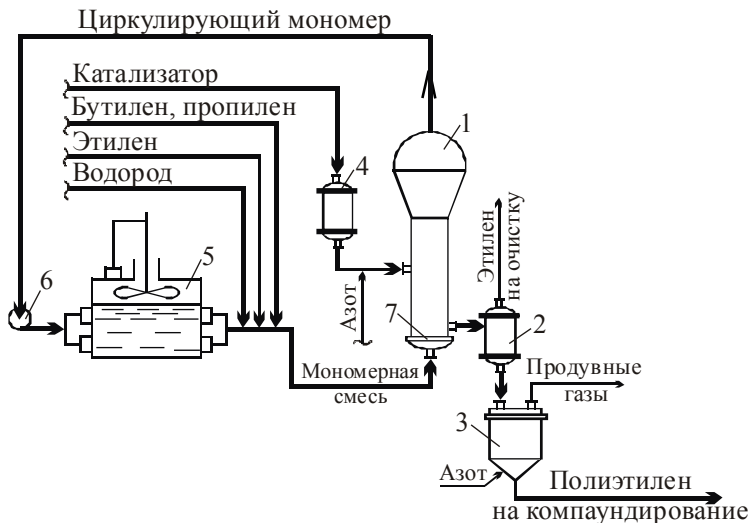


Рис. 3. Производство полиэтилена низкого давления газозфазным способом: 1 – реактор; 2 – отделиль; 3 – аппарат для продувки; 4 – сборник катализатора; 5 – воздушный холодильник; 6 – циркуляционный компрессор; 7 – решетка

Порошкообразный хроморганический катализатор (хромацен + силилхромат, нанесенные на силикагель) из сборника 4 подается с помощью пневмотранспорта, работающего на очищенном азоте высокого давления, в реактор-полимеризатор 1 объемом 140 м^3 (высота – 25 м, нижний диаметр 4 м, верхний диаметр 8 м) и годовой мощностью 70 тыс. т полиэтилена. Процесс полимеризации ведут в псевдоожиженном слое, для чего внизу реактора 1 установлена решетка 7, равномерно распределяющая подаваемую смесь этилена с водородом (регулятором молекулярной массы полиэтилена), бутиленом и пропи-

леном (регуляторами плотности полиэтилена). Теплота полимеризации отводится с мономером, который циркулирует за счет одноступенчатого центробежного компрессора 6 и охлаждается в воздушном холодильнике 5. В верхней части реактора 1 предусмотрено расширение, необходимое для улавливания частиц полиэтилена. Накопление полиэтилена происходит в нижней части реактора 1 и сопровождается периодической выгрузкой (время цикла 6 мин). Выгруженный полиэтилен направляется в отделитель 2, где отделяется от непрореагировавшего этилена, который затем направляется на очистку и возвращается в цикл. Полиэтилен из отделителя 2 направляется в аппарат 3, в котором продувается инертным газом – азотом. Отработанный газ выходит через фильтр, не пропускающий частицы полиэтилена. После аппарата для продувки 3 полиэтилен направляется на компаундирование (стабилизацию и грануляцию), а затем – на упаковку.

Стадии удаления катализатора и растворителя, а также стадия сушки полиэтилена отсутствуют. Конверсия этилена – 97 %.

Кроме описанного способа, полиэтилен низкого давления получают по полунепрерывной схеме жидкофазным способом (растворитель – бензин и др.), в котором полимеризация этилена проводится при 70–80 °С под давлением 0,3–0,5 МПа на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта. Этим способом получают высокомолекулярный полиэтилен низкого давления с молекулярной массой от 2000000 до 3000000 и плотностью 936–940 кг/м³.

2.2. Полипропилен

ПП обладает высокой пространственной регулярностью, приводящей к кристаллизации макромолекул (степень кристалличности достигает 85–95%). При нормальной температуре ПП нерастворим в органических растворителях даже при длительном пребывании в них, но набухает в ароматических и хлорированных углеводородах, а при температурах выше 80 °С растворяется в них.

По водостойкости, а также стойкости к действию растворов кислот, щелочей и солей ПП подобен ПЭ. При отсутствии внешнего механического воздействия изделия из ПП сохраняют свою форму при повышении температуры до 150 °С. Они устойчивы к кипящей воде и могут стерилизоваться при 120–135 °С. Физико-механические свойства его значительно выше, чем свойства ПЭ. По прочности при растяжении и теплостойкости он превосходит полиэтилен, полистирол и

некоторые сорта поливинилхлорида. По другим механическим свойствам этот полимер близок к полистиролу и поливинилхлориду.

Диэлектрические свойства ПП подобны свойствам ПЭ, но в отличие от последнего он обладает двумя существенными *недостатками*: малой морозостойкостью и более легкой окисляемостью при действии высоких температур переработки в изделия, кислорода воздуха и солнечного света, вызывающей необходимость особого внимания к стабилизации полимера (например, антиоксидантами, содержащими замещенные фенолы в смеси с дилаурил- β,β' -тиодипропинатом и др.).

ПП пригоден для изготовления труб, листов и пленок, электроизоляции, различных формованных и литевых изделий, волокна. Его применяют в пищевой промышленности, медицине, электротехнике.

Полипропилен перерабатывается всеми основными методами переработки термопластов.

ПП получают полимеризацией пропилена в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов при низком и среднем давлении (0,3–10 МПа). Наиболее распространенной технологией является производство ПП при *низком давлении*.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена в органических растворителях (бензин и др.) непрерывным методом при давлении 1–3 МПа и температуре 70–90 °С в присутствии катализаторов Циглера-Натта.

Катализаторами полимеризации пропилена являются комплексные металлоорганические соединения, состоящие из кристаллического треххлористого титана и алкилов алюминия, (триэтил-, триизобутилалюминия, диэтилалюминийхлорида). Особенностью данных типов катализаторов является способность придавать молекулам ПП определенное стереорегулярное строение (изотактическое строение), определяющее повышенные физико-механические свойства полимера. Содержание изотактической части в ПП, полученном при 80–90 °С в присутствии различных катализаторов, %:

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$	35-45
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$	85-95
$\text{CrO}_3\text{NaSiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	1-2

Катализаторы, способствующие тому, что молекулы полимера приобретают определенное физическое строение, носят название *стереоспецифических*.

Соотношение компонентов в каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_3$ или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{TiCl}_3$ оказывает существенное влияние как на скорость полимеризации пропилена, так и на его стереорегулярность. Наибольшая активность катализатора наблюдается при соотношении компонентов 2:1, а наибольшая стереоспецифичность – при соотношении 3:1 и более.

Скорость полимеризации пропилена возрастает, а молекулярная масса ПП снижается с увеличением концентрации катализатора и его дисперсности, а также с повышением температуры реакции. Повышение давления реакционной смеси (увеличение в ней концентрации пропилена) способствует росту скорости реакции и молекулярной массы ПП.

Тепловой эффект реакции полимеризации пропилена меньше теплового эффекта полимеризации этилена, поэтому не требуется отвода тепла с помощью испарения бензина, как это осуществляется в технологии производства ПЭ при низком давлении. В данном случае достаточен отвод тепла реакции через рубашку реактора.

Образующиеся макромолекулы ПП являются «живыми», так как они сохраняют свою активность определенное время: от 1 ч при 70 °С до 5 ч при 30 °С. Их можно сополимеризовать с этиленом или другим α -олефином и получать блок-сополимеры, отличающиеся повышенной морозостойкостью и большей ударной вязкостью по сравнению с ПП.

Технологический процесс производства полипропилена. Технологический непрерывный процесс производства ПП при низком давлении в «тяжелом» растворителе включает следующие основные стадии: приготовление катализатора, полимеризация пропилена, выделение, промывка и сушка порошка полимера (рис. 4).

По одному из вариантов полимеризацию пропилена проводят в условиях, обеспечивающих выпадение из реакционной смеси полимера в виде порошка.

В отличие от производства ПЭ на получение ПП большое влияние оказывает температура реакции (при повышенной температуре образуется в основном мягкий каучукоподобный атактический полимер).

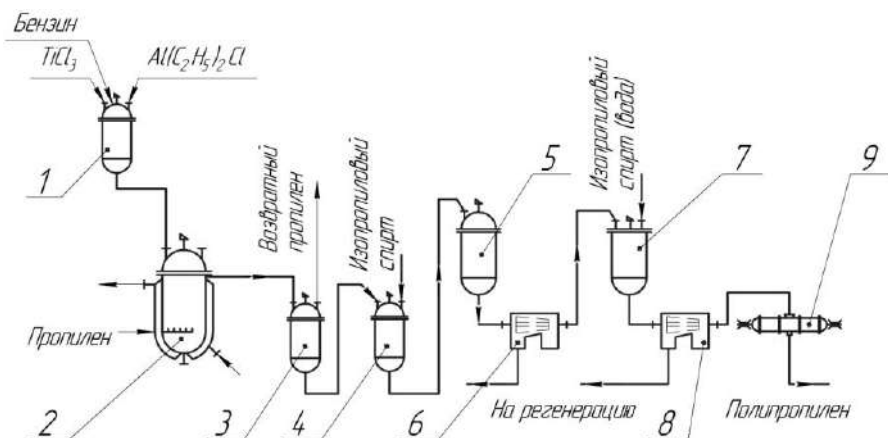


Рис. 4. Схема производства полипропилена при низком давлении в присутствии треххлористого титана и диэтилалюминийхлорида: 1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – газоотделитель; 4 – аппарат для разложения катализатора; 5 – сборник суспензии; 6, 8 – центрифуги; 7 – аппарат для промывки; 9 – сушилка

Катализаторный комплекс $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (соотношение 1:3) приготавливают в аппарате 1 смешением суспензии TiCl_3 с 5 %-ным раствором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в бензине и доведением его до определенной концентрации добавлением бензина. Каталитическую систему непрерывно подают в реактор 2, в котором поддерживается температура 70–80 °С и давление 1 МПа. При нахождении реакционной смеси в реакторе в течение 6 ч конверсия пропилена достигает 98 %. Приведем соотношения компонентов в смеси, мас. ч:

Пропилен	1000
Катализатор	90
Бензин	2250

Реактор снабжен мешалкой и рубашкой для нагревания и охлаждения. Снизу в реактор подается пропилен в виде смеси свежего и возвратного газа, а образующаяся суспензия ПП в бензине вместе с непрореагировавшим пропиленом непрерывно передается в газоотделитель 3. В газоотделителе при снижении давления пропилен выделяется из раствора в бензине и возвращается вновь в цикл, а суспензию разбавляют бензином до соотношения полимер : бензин = 1:10, переводят в аппарат 4 для разложения катализатора при 50–60 °С добавлением смеси изопропилового спирта с бензином (25:75) и собирают в сбор-

нике суспензии 5. В центрифуге 6 проводится отделение растворителя, а в аппарате 7 – промывка пасты полимера изопропиловым спиртом и водой при 40–50 °С. После фильтрования суспензии на центрифуге 8 паста полимера подается на сушку в вакуум-гребковую сушилку 9. Сушка происходит при температуре 95 °С до влажности 0,1 %. Сухой порошок ПП поступает в отделение окончательной обработки на стабилизацию и гранулирование.

Кроме описанного способа существует и другой способ *получения ПП в «легком» растворителе (гептане)*. Его осуществляют не в одном, а в двух последовательно соединенных реакторах. По условиям проведения процесс аналогичен описанному. Образующийся ПП в виде суспензии в гептане поступает сначала в аппарат для разложения катализатора и перевода его в растворимое соединение с помощью бутилового спирта, а затем в аппарат для нейтрализации реакционной смеси раствором гидроксида калия в бутиловом спирте. Нейтрализованную суспензию подают в центрифугу для отделения жидкой части и промывки полимера свежим гептаном. Отжатый полимер затем обрабатывают острым паром для отгонки остатка гептана и промывают деминерализованной водой. Водную суспензию ПП отжимают до влажности 15–20 % и сушат в барабанной сушилке горячим азотом до остаточной влажности 0,2 %. Порошок полимера затем подают на стабилизацию, окрашивание и гранулирование.

По технологической схеме, близкой к схеме получения ПП в присутствии катализаторов Циглера-Натта, производят и другие полиолефины: сополимеры и блок-сополимеры пропилена с этиленом, поли- α -бутилен, поли-4-метилпентен-1.

2.3. Полистирол

Полистирол – твердый, жесткий и прозрачный полимер без запаха и вкуса, горит коптящим пламенем. В технике применяют атактический (аморфный) ПС с молекулярной массой 50000–200000 в зависимости от способа изготовления. Он растворяется в стироле, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах и кетонах, но не растворяется в алифатических углеводородах, низших спиртах, этиловом эфире и воде.

Достоинства ПС: высокая водостойкость и стойкость к действию водных растворов кислот, щелочей и солей, прозрачность (пропускает до 90 % видимого света), отличные диэлектрические свойства, удовлетворительные механические свойства, легкая окрашиваемость,

хорошая перерабатываемость в изделия литьем под давлением и экструзией.

Недостатки ПС: повышенная хрупкость при ударных нагрузках, невысокая рабочая температура (не более 75 °С), старение при действии солнечного света и склонность вследствие этого к растрескиванию.

Промышленное производство полистирольных пластмасс технологически осуществляется в массе, в эмульсии и в суспензии.

Производство ПС в массе по методу неполной конверсии мономера обеспечивает достаточно высокую скорость процесса в нескольких последовательно соединенных реакторах до конверсии 80–90 % с отгонкой непрореагировавшего стирола и возвратом его после ректификации. Основными преимуществами этого метода являются возможность создания непрерывных, высокомеханизированных и автоматизированных промышленных агрегатов крупной единичной мощности и отсутствие химически загрязненных сточных вод. Недостаток этого способа состоит в сложности перехода с выпуска одной марки ПС на выпуск другой марки. *Суспензионный метод* применяется для получения различных малотоннажных марок ПС и сополимеров стирола. *Эмульсионный метод* полимеризации используют в основном при производстве АБС-сополимеров.

Ассортимент полистирольных пластмасс расширяется за счет выпуска модифицированных материалов: армированных, наполненных, негорючих металлизированных и совмещенных с другими полимерами. Все полистирольные пластмассы легко окрашиваются в любые цвета, некоторые из них отличаются хорошими санитарно-химическими свойствами и используются для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

В технике ПС нашел применение для изготовления деталей теле, радио- и электроаппаратуры, счетных машин, компьютеров, фотооборудования, мебельной фурнитуры, изделий упаковки галантерейных товаров и самих галантерейных товаров, бытовых предметов, трубок для изоляции проводов, пленки для конденсаторов и изоляции кабеля, упаковки пищевых и промышленных товаров, облицовочной плитки.

Переработка полистирольных пластмасс в изделия осуществляется литьем под давлением, экструзией, вакуум- и пневмоформованием.

Производство полистирола и ударопрочного полистирола в массе. Полистирол и ударопрочный полистирол можно получать полимеризацией стирола в массе непрерывными методами в аппаратах колонного типа (с полной конверсией) и в каскадах реакторов (с неполной конверсией). В настоящее время технология производства в колонных аппаратах находит весьма ограниченное применение.

Метод полимеризации стирола в массе до неполной конверсии имеет преимущества по сравнению с методом полимеризации стирола до полной конверсии: он позволяет получать до 15–25 тыс. т/год продукта с одного агрегата; дает возможность легко управлять процессом и регулировать свойства получаемого полимера; продукт отличается большой однородностью по физико-механическим показателям и молекулярно-массовому распределению.

Полимеризация стирола в массе до неполной конверсии. Процесс доводят до 90–97 % в каскаде реакторов, а непрореагировавший стирол отгоняют в специальной вакуумной камере и после очистки возвращают вновь в цикл. По этому методу можно проводить полимеризацию стирола в присутствии небольших количеств растворителя (5–10 %), который снижает вязкость расплава испаряясь, уносит часть теплоты реакции и полностью удаляется в конце процесса вместе с непрореагировавшим стиролом.

Технологический процесс производства блочного и ударопрочного ПС непрерывным методом до неполной конверсии в каскаде реакторов состоит из следующих основных стадий: последовательная полимеризация стирола (или раствора каучука в стироле) в каскаде реакторов, отгонка непрореагировавшего стирола, гранулирование ПС и УПС (рис. 5). Для производства УПС сначала готовят раствор полибутадиенового каучука в стироле путем растворения при перемешивании и нагревании до 60–80 °С кусков каучука кубической формы размером 10–20 мм. В него вводят антиоксидант 2,6-ди-*трет*-бутилфенол (около 0,5 %) и для улучшения формуемости смазку (парафин, бутилстеарат или их смесь) в количестве 1–5 %.

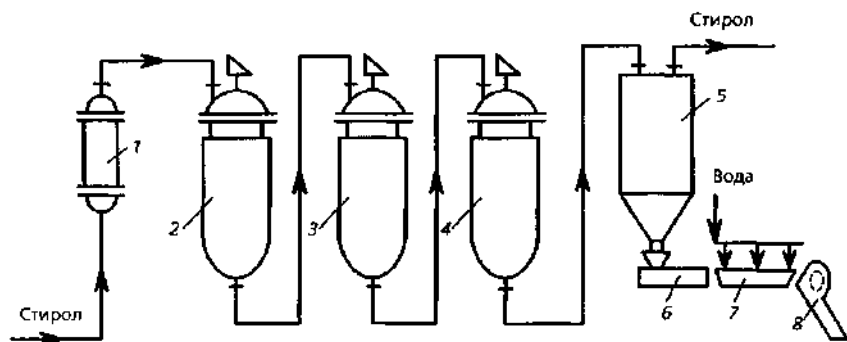


Рис. 5. Схема производства блочного и ударопрочного полистирола непрерывным методом в батарее реакторов: 1 – теплообменник; 2, 3, 4 – реакторы; 5 – вакуумная камера; 6 – экструдер; 7 – ванна; 8 – гранулятор

Стирол (или раствор каучука в стироле) дозировочным насосом непрерывно подается через теплообменник 1, в котором подогревается до 80–100 °С, в первый реактор 2, а затем реакционная масса шестеренчатыми насосами перекачивается в реакторы 3, 4 и вакуумную камеру 5. Реакторы – аппараты, изготовленные из нержавеющей стали объемом 15–20 м³, снабженные рубашками для обогрева, мощными перемешивающими устройствами и обратными холодильниками. Режим полимеризации стирола в них:

	1-й реактор	2-й реактор	3-й реактор
Температура, °С	120-140	160	180
Конверсия, %	40-50	80	90
Продолжительность, ч	2	2	2

Реакторы работают под некоторым разрежением, обеспечивающим съем тепла реакции в результате испарения стирола. Сконденсированный стирол возвращается вновь в реакторы. В вакуумной камере 5 при остаточном давлении 0,7–5 кПа и температуре 190–200 °С удаляется непрореагировавший стирол, который после конденсации в холодильнике собирается в сборник. Ректифицированный стирол возвращается в цикл (смешивается со свежим стиролом).

Расплавленный ПС (или УПС) из вакуумной камеры 5 поступает в экструдер 6, откуда выходит в виде прутков, охлаждается водой в ванне 7 и дробится на гранулы в грануляторе 8.

Производство полистирола и сополимеров стирола в суспензии. Суспензионный метод получения ПС и сополимеров стирола, включающий проведение реакции в водной фазе при умеренных температурах, в отличие от блочного характеризуется тем, что упрощается отвод тепла полимеризации. Образование полимера происходит в каплях мономера (в дисперсной фазе), суспензированного в воде (дисперсионной среде), диаметром 0,2–5 мм и не слипающихся друг с другом вследствие их поверхностной стабилизации с помощью определенных органических или неорганических веществ, добавляемых в количестве 0,1–5 % от массы воды.

Органическими стабилизаторами суспензий стирола в воде являются поливиниловый спирт, сополимеры винилового спирта с винилацетатом, содержащие 8–20 % ацетатных групп, желатин, крахмал, а неорганическими – фосфат и карбонат кальция, тальк, бентонит, гидроксиды магния и алюминия.

Размер капель задают, подбирая количество стабилизатора с учетом его эффективности. Количество воды в суспензии мало влияет на ход полимеризации, но по экономическим соображениям принимают соотношение вода : мономер = 1:2. Образование капель стирола в воде достигается механическим перемешиванием системы со скоростью, обеспечивающей сохранение капель (1–3 об./с).

Инициаторами полимеризации являются пероксиды (бензоила, ацетилбензоила и др.) и азосоединения (динитрил азобисизомаасляной кислоты и т. п.), растворимые в стироле и нерастворимые в воде. Их вводят в количестве 0,1–1 % от массы мономера.

Температура реакции определяется природой инициатора и обычно поддерживается в пределах 50–130 °С. Ее повышают ступенчато по мере увеличения конверсии стирола в ПС с тем, чтобы предотвратить слипание капель. Конечная температура процесса должна быть не менее чем на 10–15 °С ниже температуры начала размягчения полимера.

Механизм полимеризации мономера или смеси мономеров в суспензии аналогичен процессу в массе, поскольку он протекает в каплях, представляющих собой микрореакторы.

Принципиально технологический процесс производства ПС и сополимеров стирола в суспензии периодическим методом в реакторах с мешалкой состоит из следующих основных стадий: подготовка мономерной и водной фаз, смешение компонентов и полимеризация стирола или смеси стирола с другими мономерами, отделение и промывка гранул, сушка гранул и окончательная обработка ПС или сополимеров стирола (рис. 6).

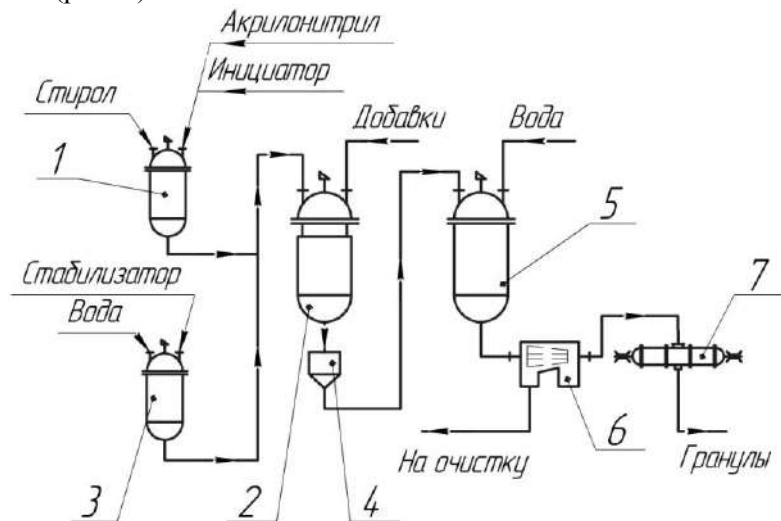


Рис. 6. Схема производства суспензионного полистирола и сополимеров стирола периодическим методом в реакторе с мешалкой: 1 – аппарат для приготовления мономерной фазы; 2 – реактор; 3 – аппарат для приготовления водной фазы; 4 – сито; 5 – промежуточный сборник; 6 – центрифуга; 7 – сушилка

В аппарат 1 для приготовления мономерной фазы загружают стирол при получении ПС или стирол вместе с другими мономерами (акрилонитрилом, метилметакрилатом и т. п.) при получении сополимеров и другие вещества, растворимые в мономерах (инициатор, пластификатор, смазки, регулятор молекулярной массы и др.), и тщательно перемешивают. В аппарате 3 готовят раствор органического стабилизатора или суспензию неорганического стабилизатора в воде.

В реактор 2 загружают водную фазу, а затем при перемешивании вводят мономерную фазу. Степень заполнения реактора 85–90 %. Полимеризацию проводят в зависимости от получаемого продукта и при-

роды инициатора при 50-130 °С в течение 9-12 ч. Поскольку рецептура производства ПС в суспензии близка к рецептуре эмульсионной полимеризации, ниже для сравнения представим типичную рецептуру суспензионной (I) и эмульсионной (II) полимеризации мономеров, мас. ч.:

	I	II
Мономер	100	100
Вода	100-200	100-300
Суспендирующее вещество	0,1-5,0	-
Эмульгатор	-	0,1-3,0
Инициатор	0,1-1,0	0,01-1,0
Ускоритель	-	0,01-1,0
Регулятор молекулярной массы	0,1-0,3	0,1-0,3
Регулятор pH среды	-	0,1-0,5

Реактор объемом 10–30 м³, изготовленный из нержавеющей стали или биметаллический, снабжен трехъярусной двухлопастной мешалкой с регулируемой скоростью вращения от 0 до 3 об./с и рубашкой для обогрева и охлаждения. После окончания процесса содержимое реактора охлаждают до 40–50 °С, сливают через сито 4 (задерживают комки диаметром более 5 мм) и собирают в промежуточный сборник 5. После разбавления деминерализованной водой до соотношения гранулы : вода = 1 : 2 – 1:3 (улучшение ее подвижности) суспензию обезвоживают и промывают водой в ленточном вакуум-филт্রে или в непрерывно действующей центрифуге 6 отстойного типа со шнековой выгрузкой осадка. Из центрифуги фильтрат (сточные воды) направляют на очистку, а гранулы с влажностью 2–3 % поступают в сушилку 7 для сушки горячим воздухом до остаточной влажности 0,1–0,2 %.

Сушилки представляют собой вращающиеся барабаны или камеры с вибрационными конвейерами и встречным потоком теплого воздуха. При необходимости гранулы подвергаются затем окраске.

Суспензионный метод получения полимеров и сополимеров стирола в присутствии инициаторов обеспечивает более низкое содержание свободного стирола в готовом продукте (0,1–0,5 %) и позволяет получать широкий ассортимент материалов.

Недостатки этого метода: периодичность и многостадийность процесса, меньшая производительность по сравнению с блочным методом, наличие сточных вод и необходимость их очистки.

Производство полистирола в эмульсии. Эмульсионный метод получения ПС мало распространен вследствие ухудшения прозрачности и диэлектрических свойств полимера, но широко применяется для производства АБС-пластиков. Полимеризацию стирола в эмульсии проводят в водной среде в присутствии эмульгаторов и водорастворимых инициаторов.

Эмульгаторами являются поверхностно-активные вещества: натриевые или калиевые соли жирных кислот (стеариновой, олеиновой и др.), соли алифатических и ароматических сульфокислот (лаурилсульфат, дибутилнафталинсульфат, додецил-бензолсульфат натрия и др.). Природа и количество эмульгатора (0,1–3 %) оказывают существенное влияние на полимеризацию в эмульсии. В частности, с увеличением содержания эмульгатора возрастает скорость процесса (она в 2–3 раза выше, чем при полимеризации в массе и в суспензии), снижается молекулярная масса полимера (но выше молекулярной массы блочного и суспензионного ПС), и уменьшаются размеры частиц полимера (до 0,1–5 мкм).

Инициаторы процесса – водорастворимые пероксиды и гидропероксиды (пероксид водорода, персульфаты аммония, натрия и калия). Для снижения температуры реакции с 50–90 до 15–20 °С добавляют ускорители распада инициаторов: сульфат железа (II), бикарбонат, бисульфит и тиосульфат натрия, аскорбиновую кислоту и др. Иницирующие системы, содержащие пероксиды (окислители) и ускорители (восстановители), носят название *окислительно-восстановительных*.

Регуляторами молекулярной массы полимеров являются такие переносчики цепи, как додецилмеркаптан, диизопропилксантогенат-дисульфид, а регуляторами рН-среды, при которой происходит распад инициатора на радикалы – ацетаты и фосфаты натрия.

Технологический процесс производства ПС в эмульсии периодическим методом состоит из следующих основных стадий: подготовка водной фазы и получение эмульсии, полимеризация стирола, осаждение полимера, отделение и промывка полимера от водной фазы, сушка, просеивание и гранулирование ПС (рис. 7).

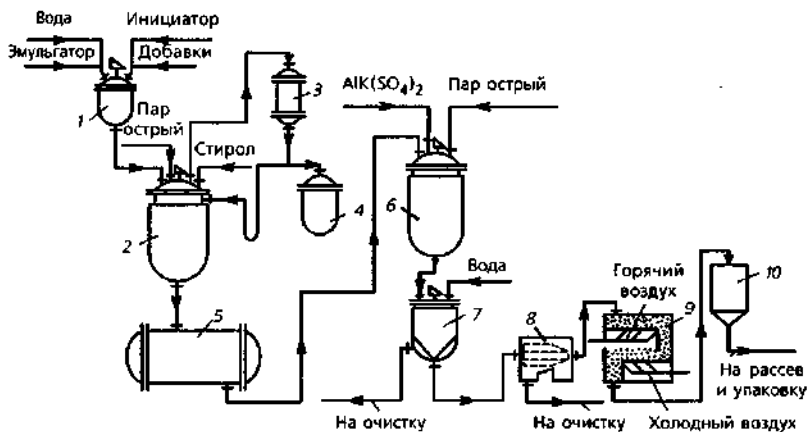


Рис. 7. Схема производства полистирола в эмульсии периодическим методом: 1 – аппарат для приготовления водной фазы; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – приемник; 5 – сборник латекса; 6 – осадитель; 7 – промыватель; 8 – центрифуга; 9 – сушилка; 10 – бункер

В аппарате 1 готовят водную фазу, представляющую собой раствор в деминерализованной воде эмульгатора (олеата натрия), инициатора (персульфата калия) и различных добавок, и сливают ее в реактор 2. Эмульсию готовят введением стирола при сильном перемешивании рамно-лопастной или турбинной мешалкой.

Содержимое реактора 2 нагревают до 70–95 °С и процесс проводят в течение 1,5 ч. Холодильник 3, соединенный с реактором 2, работает как обратный и обеспечивает возврат сконденсированных паров водно-стирольной смеси. При остаточном содержании непрореагировавшего стирола не более 0,5 % процесс прекращают.

В результате эмульсионной полимеризации стирола образуется устойчивая дисперсия полимера белого цвета – латекс, из которого острым паром отгоняют свободный стирол, собираемый в приемник 4. Латекс охлаждают до 50 °С и сливают в сборник 5. Выделение полимера из латекса проводят в осадителе 6 добавлением электролита – водного раствора алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2$. Электролит нарушает устойчивость латекса и вызывает выпадение частиц полимера (коагуляцию). Завершение этого процесса проводят при нагревании латекса острым паром через барботер до 85–90 °С при перемешивании мешалкой в течение 1,5–2 ч. Коагуляция приводит к разделению ла-

текса на два слоя: верхний прозрачный водный слой и нижний слой, состоящий из мелких частиц полимера.

Из осадителя 6 дисперсия полимера поступает в промыватель 7 – аппарат с ложным коническим днищем, снабженный рамной мешалкой. После фильтрования водный раствор поступает на очистку, а полимер промывают при перемешивании свежей порцией горячей воды температурой 70–80 °С. После 3–5 промывок взмученную в воде дисперсию полимера подают на центрифугу 8 для более полного обезвоживания. Порошок ПС с влажностью до 60 % поступает в сушилку 9, а после сушки с влажностью около 0,5 % – в бункер 10. Затем высушенный ПС просеивают на сите и подвергают гранулированию.

2.4. Поливинилхлорид

Поливинилхлорид (ПВХ) $[-CH_2-CHCl-]_n$ – это второй (после ПЭ) наиболее крупнотоннажный представитель пластмасс. ПВХ является аморфным термопластичным полимером со слабой регулярностью. ПВХ растворяется в хлорированных углеводородах, смеси ацетона с бензолом, диоксане, циклогексаноне, метилэтилкетоне и др. Растворимость полимера уменьшается с повышением молекулярной массы. При нагревании выше 140 °С начинается разложение ПВХ, сопровождающееся выделением хлористого водорода, что затрудняет его переработку, так как температура текучести полимера 150–160 °С.

ПВХ синтезируют в эмульсии, в суспензии и в массе. Полимер обладает значительной полидисперсностью: степень полимеризации его фракций колеблется в пределах 100–2500. Молекулярная масса промышленных марок составляет 40000–150000. Наиболее востребованным является суспензионный ПВХ. Видовой ассортимент российского производства ПВХ ограничен выпуском суспензионного и эмульсионного ПВХ, а также сополимеров винилхлорида. Блочный и микросуспензионный ПВХ в России не производятся. Метод получения ПВХ влияет и на его свойства (молекулярную массу, размер частиц), относительную стоимость и возможность изготовления сополимеров. Получили распространение сополимеры винилхлорида с винилацетатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилиденхлоридом.

Переработка ПВХ производится при 140–180 °С. Разложение полимера сопровождается изменением окраски (от желтой до коричневой) и ухудшением растворимости. ПВХ изменяется также под действием света («стареет»).

Физико-механические свойства ПВХ в результате деструкции ухудшаются: возрастает хрупкость, уменьшается относительное удлинение при разрыве. Термостабильность ПВХ удается повысить, вводя специальные вещества – стабилизаторы, способные на определенный срок замедлить или предотвратить разложение полимера.

Производство поливинилхлорида в суспензии. Большая часть ПВХ производится суспензионным методом, обеспечивающим высокое качество полимера (со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением) и хорошее регулирование температурного режима процесса (отклонение температуры не превышает 0,5 °С). Отвод теплоты реакции (91,6 кДж/моль) осуществляется через дисперсионную среду (водную фазу), в которой диспергируют жидкий винилхлорид в присутствии гидрофильных защитных коллоидов (стабилизаторов суспензии).

Винилхлорид в водной фазе находится в виде отдельных капель, в которых и происходит его полимеризация. Сначала в каждой капле возникают первичные частицы, набухшие в мономере, которые по мере увеличения их числа агрегируются (слипаются). Такая картина наблюдается при конверсии винилхлорида до 20–30 %. По мере дальнейшего расходования мономера и завершения полимеризации образующиеся частицы начинают уплотняться с образованием пористых микроблоков, в конечном итоге превращающихся в монолитные твердые микроблоки.

Суспензионный ПВХ получают по полунепрерывной схеме: стадия полимеризации – периодический процесс, а последующие операции проводятся непрерывно. В качестве инициаторов применяют растворимые в мономере динитрил азобисизомасляной кислоты, пероксид лаурила, пероксидикарбонаты и др. Некоторые пероксидикарбонаты ускоряют процесс полимеризации винилхлорида в 2–3 раза. Наиболее эффективны смеси инициаторов. Стабилизаторами служат метилцеллюлоза, сополимеры винилового спирта с винилацетатом и др. Водорастворимая метилцеллюлоза с содержанием 26–32 % метоксильных групп надежно защищает капли мономера от агрегирования при значительно более низких концентрациях по сравнению с другими стабилизаторами. Для обеспечения постоянного значения pH при полимеризации винилхлорида в систему вводят буферные добавки (водорастворимые карбонаты или фосфаты).

Температура реакции определяет молекулярную массу ПВХ, степень разветвленности макромолекул и термостабильность полимера. В определенной степени на свойства продукта влияют также рецептуры загрузки (массовые соотношения воды и мономера), степень конверсии и другие факторы.

Размеры частиц порошка полимера (до 600 мкм, обычно 75–150 мкм) зависят от типа применяемого стабилизатора, его количества и интенсивности перемешивания.

Поскольку рецептуры суспензионной и эмульсионной полимеризации винилхлорида близки, проведем их сравнение. Типичные рецептуры суспензионной и эмульсионной полимеризации винилхлорида:

Компонент	Суспензионная полимеризация	Эмульсионная полимеризация
Винилхлорид	100	100
Вода	150-200	150-200
Инициатор	0,2-0,8	1-3
Стабилизатор	0,3-1,0	-
Эмульгатор	-	1,0-3,0
Регулятор pH	0,1-1	0,25-2,0

Технологический процесс производства ПВХ в суспензии состоит из следующих стадий: полимеризация винилхлорида, охлаждение и отжим суспензии, сушка порошка полимера (рис. 8).

В работающий под давлением реактор 1 объемом 20–40 м³, оснащенный мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси, подают определенные количества деионизированной воды из емкости 2, раствора стабилизатора из емкости 3 (через фильтр 4) и раствора инициатора в мономере из мерника 5. Затем реактор продувают азотом и при перемешивании загружают жидкий винилхлорид из сборника 6. После загрузки компонентов в реактор в рубашку реактора подают горячую воду для нагрева реакционной смеси до 40 °С. Продолжительность полимеризации при 42–88 °С и давлении 0,5–1,4 МПа составляет 20–30 ч, конверсия мономера 80–90 %. Окончанием процесса считают понижение давления в реакторе до 0,33–0,35 МПа. Вакуум необходим для удаления из аппарата непрореагировавшего винилхлорида, который затем собирается в газгольдере и направляется на ректификацию. После очистки он вновь используется для полимеризации.

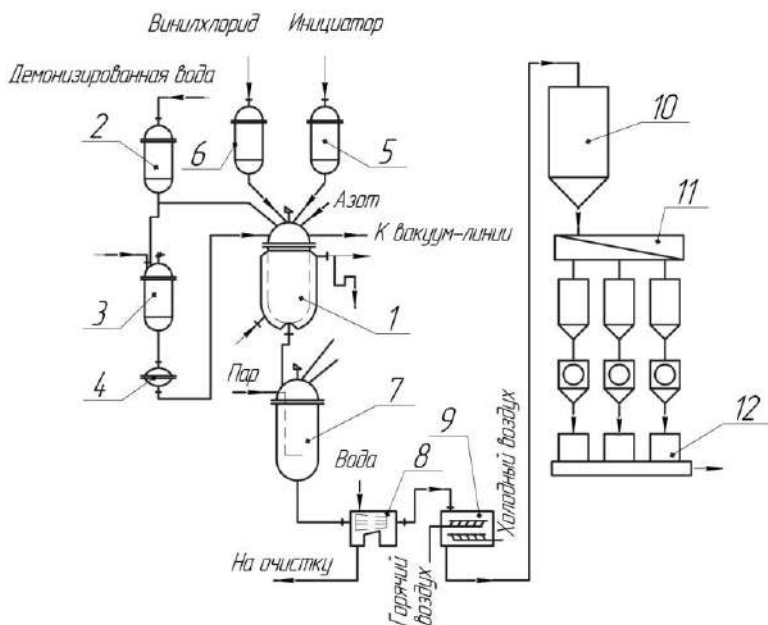


Рис. 8. Схема производства поливинилхлорида в суспензии: 1 – реактор; 2 – емкость деионизированной воды; 3 – емкость раствора стабилизатора; 4 – фильтр; 5 – весовой мерник раствора инициатора; 6 – сборник винилхлорида; 7 – сборник-усреднитель; 8 – центрифуга; 9 – сушилка; 10 – бункер; 11 – узел рассева порошка; 12 – тара для порошка поливинилхлорида

Суспензию образовавшегося полимера передают в сборник-усреднитель 7, в котором ее смешивают с другими партиями, охлаждают и сливают в центрифугу непрерывного действия 8 для отделения полимера от водной фазы и промывки его водой. Промывные воды поступают в систему очистки сточных вод. Порошок с влажностью 25–35 % подается в сушилку 9, где его сушат горячим воздухом при 80–120 °С до содержания влаги 0,3–0,5 %. Затем порошок сжатым воздухом передают в бункер 10, а из него – в узел рассева 11. Полученный порошок упаковывается, а непросеянная крупная фракция поступает на дополнительный размол.

Суспензионный ПВХ выпускают в виде однородного порошка белого цвета с насыпной плотностью 450–700 кг/м³.

Производство поливинилхлорида в эмульсии. Полимеризация винилхлорида в эмульсии так же, как и в суспензии, осуществляется в водной среде, но в присутствии ионогенных поверхностно-активных веществ (эмульгаторов) и инициаторов, растворимых в воде. Эмульгаторами и инициаторами являются те же вещества, которые применяются при эмульсионной полимеризации стирола.

Скорость процесса и свойства ПВХ зависят от природы и концентрации инициатора и эмульгатора, pH среды, соотношения мономер : водная фаза, температуры и других факторов. Обычно этим методом получают ПВХ с размером частиц от 0,1 до 3 мкм. Исходя из назначения полимера (для производства паст, латексов, пластмасс) выбирают соответствующую рецептуру и режим полимеризации. Большое значение при эмульсионной полимеризации имеет pH водной фазы. Регуляторами pH служат фосфаты или карбонаты натрия. Обычно pH среды поддерживается в пределах 8–8,5.

Эмульсионный ПВХ содержит эмульгатор и буферные добавки, не удаляемые при промывке, и поэтому отличается от суспензионного полимера пониженной прозрачностью, диэлектрическими показателями, термостабильностью и др. Но из-за высокой скорости полимеризации и значительной дисперсности порошка этот способ полимеризации находит применение.

Эмульсионный ПВХ получают полимеризацией ВХ по периодической и непрерывной схемам. Технологический процесс производства непрерывным методом состоит из следующих стадий: полимеризация винилхлорида, дегазация, стабилизация и сушка латекса, рассев порошка (рис. 9).

В реактор 1 объемом 15–30 м³ под давлением 1,0–1,1 МПа непрерывно поступает жидкий ВХ и водная фаза – раствор эмульгатора, регулятора pH и инициатора в деионизированной воде. В верхней секции реактора с помощью коротколопастной мешалки (1–1,4 об/с) создается эмульсия мономера в воде, и через рубашку осуществляется подогрев эмульсии до 40 °С. По мере движения эмульсии от верхней до нижней части реактора при 40–60 °С происходит полимеризация винилхлорида с конверсией 90–92 %. Продолжительность полимеризации 15–20 ч. Полимеризация проводится либо в одном реакторе, либо в двух, соединенных последовательно.

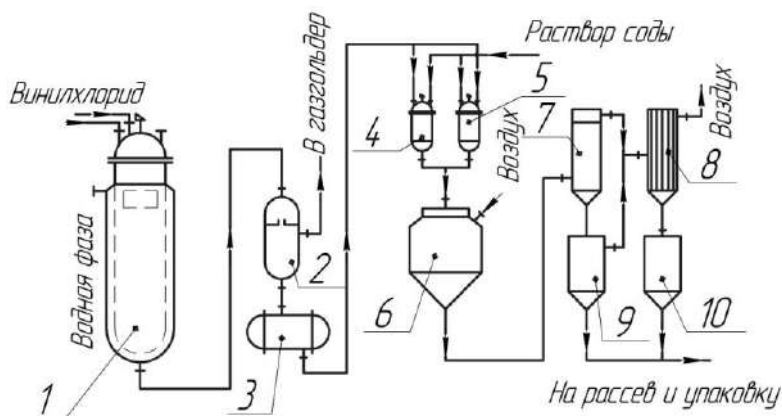


Рис. 9. Схема производства поливинилхлорида в эмульсии: 1 – реактор-автоклав; 2 – дегазатор; 3 – сборник латекса; 4, 5 – аппараты для стабилизации; 6 – сушилка; 7 – циклон; 8 – рукавный фильтр; 9, 10 – бункеры

Латекс, содержащий около 42 % ПВХ, направляют в дегазатор 2, в котором под вакуумом (остаточное давление 19–21 кПа) удаляют непрореагировавший растворенный винилхлорид (после ректификации его возвращают в производство), а затем – в сборник 3. Из сборника латекс поступает сначала в аппараты 4 и 5 для стабилизации ПВХ 5 % водным раствором соды, а затем в распылительную сушилку 6. Сушка осуществляется горячим воздухом (160 °С), подаваемым в верхнюю часть сушилки. Воздух со взвешенным порошком ПВХ (70 °С) направляется в циклон 7, где оседает основная часть порошка. Остальная его часть улавливается рукавным фильтром 8. Порошок ПВХ из бункеров 9 и 10 поступает на рассев и упаковку.

Выделение порошка из латекса можно осуществлять не только в процессе сушки, но и методом коагуляции. В этом случае нестабилизированный латекс перекачивают в осадитель и с помощью электролита (водного раствора сульфата аммония) и активного перемешивания разрушают. При этом полимер выпадает в виде частиц. После фильтрования и промывки на центрифуге водой порошок сушат в сушилке. Затем его измельчают, просеивают и упаковывают.

Содержание влаги в порошке не должно превышать 0,4 %. Эмульсионный ПВХ выпускается в виде порошка белого цвета.

Порошкообразный и гранулированный ПВХ является сырьем для производства основных промышленных марок, а именно жесткого ПВХ – винипласта и эластичного – пластиката. Винипласт выпускается в виде листов, прутков, труб.

Винипласт используют для изготовления различных аппаратов, соединительных муфт, клапанов, труб и фасонных частей к ним, вентиляей, корпусов смотровых фонарей, вентиляционных воздуховодов, вентиляторов, теплообменной аппаратуры, деталей химической аппаратуры, лабораторных приборов и других изделий.

Пленочный винипласт применяют для упаковки лекарств и пищевых продуктов, для изготовления обложек книг и папок.

Пластикат используют во многих отраслях промышленности в качестве упаковочного материала, при изготовлении обуви, плащей, клеенки, манжетов-прокладок, для защиты от коррозии металлических и бетонных емкостей, различного инструмента, для изоляции проводов. Пленочный пластикат применяют также для изготовления средств индивидуальной защиты при работе с радиоактивными веществами. Водостойкий листовой пластикат используют для гидроизоляции строительных сооружений. Кабельный пластикат служит для непосредственной изоляции проводов и кабелей и в виде защитных оболочек уже изолированного кабеля. Трубки применяются для транспортировки воды, масел, воздуха, газов при температурах от -10 до 60 °С, а также для изоляции проводов.

Пластифицированный ПВХ также используется для изготовления искусственной кожи (обивочной, обувной, одежной и др.). Пластифицированный ПВХ, содержащий наполнители и красители, широко применяется для изготовления линолеума, плитки, профильных изделий.

2.5. Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат – прозрачный и бесцветный термопластичный полимер аморфной структуры, растворяющийся в хлорированных и ароматических углеводородах, ацетоне, муравьиной и уксусной кислотах. При обычных температурах ПММА устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей, воды, спиртов, растительных и минеральных масел. При нагревании выше 125 °С хорошо поддается формованию и вытяжке. Изделия из него сохраняют свою форму при нагревании до 60–80 °С; при более высокой температуре начинают

деформироваться. При 300 °С и выше ПММА деполимеризуется с выделением ММА. ПММА обладает хорошими оптическими свойствами: пропускает до 93 % лучей видимой области спектра и 75 % ультрафиолетовых лучей.

Вследствие прозрачности, высокой механической прочности и легкости ПММА широко используют для остекления помещений, самолетов и автомобилей, для изготовления оптических стекол, светофильтров, светильников, а также как декоративный и электроизоляционный материал. Листы из ПММА, полученные блочной полимеризацией в форме или экструзией, перерабатывают в крупногабаритные изделия (ванны, раковины и др.) методами вакуум- и пневмоформования.

ПММА обладает недостаточной поверхностной твердостью (легко царапается), невысокой теплостойкостью и малой текучестью в размягченном состоянии. Указанные недостатки в определенной степени могут быть устранены сополимеризацией ММА с другими мономерами: стиролом (сополимер МС), стиролом и акрилонитрилом (сополимер МСН). ПММА и сополимеры ММА легко окрашиваются в различные цвета. Из них изготавливают детали к спидометрам, стрелки, шкалы, фирменные знаки, подфарники, козырьки, многие виды галантерейных товаров и канцелярских принадлежностей.

Производство полиметилметакрилата в массе. В промышленности применяется процесс получения полимера в формах, в которые загружают либо мономер, либо раствор ПММА в ММА (сироп). Образующийся полимер имеет вид блока, отличающегося высокой прозрачностью и твердостью. В целях окрашивания блоков в сироп вводят красители, а для снижения жесткости – пластификаторы (5–15 % от массы полимера).

Технологический процесс производства ПММА в массе в виде листового органического стекла включает ряд стадий: приготовление сиропа, изготовление форм, полимеризация сиропа в формах (рис. 10). Формы изготавливают, например, из силикатного стекла в соответствии с заданными размерами листов органического стекла (от 1200х1400 до 1600х1800 мм и толщиной 5–11 мм).

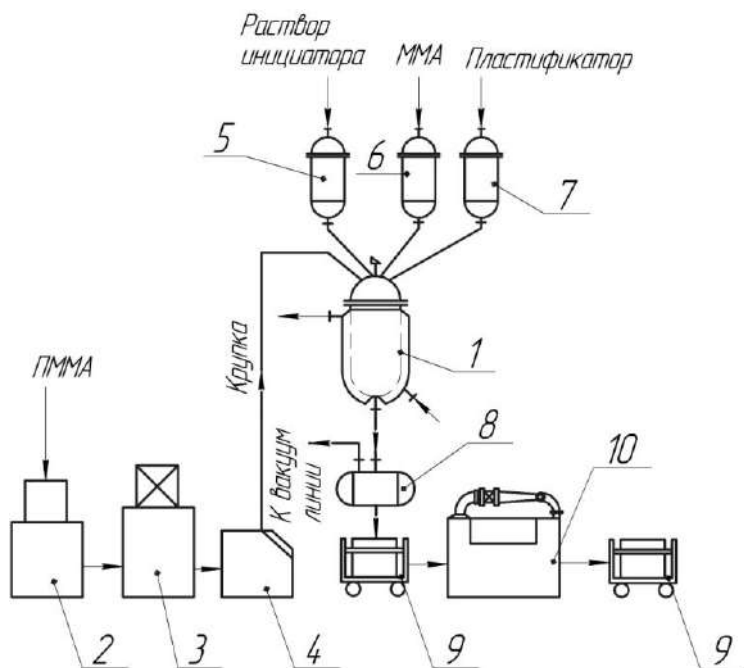


Рис. 10. Схема производства листового полиметилметакрилата (органического стекла): 1 – аппарат для растворения; 2 – станок для получения крупки; 3 – шкаф для термообработки; 4 – сборник вторичного ПММА; 5 – весовой мерник для раствора инициатора; 6 – весовой мерник MMA; 7 – весовой мерник пластификатора; 8 – вакуумизатор; 9 – формы; 10 – обогреваемая камера

В аппарат 1 загружают MMA, дробленку (отходы органического стекла), инициатор, пластификатор и краситель. Дробленку получают путем измельчения обрезков или бракованных листов органического стекла на станке 2, просеивания через сито и термообработки в течение 1–8 ч при 140–150 °С в шкафу 3 до образования продукта необходимой молекулярной массы (при нагревании происходит частичная деструкция ПММА).

Приведем нормы загрузки компонентов в аппарат при получении прозрачного окрашенного органического стекла, частично пластифицированного дибутилфталатом, мас. ч.:

ММА	100
Крупка	1-6
Дибутилфталат	5-8
Стеарин	1-2
Пероксид бензоила	0,12-0,2
Краситель	0,002-0,5

Матовость стеклам придается введением 6–8 мас. ч. полистирола.

В аппарате 1 при перемешивании сначала растворяют дробленку в ММА при 45–50 °С в течение 2–3 ч, затем вводят инициатор в виде раствора в пластификаторе, пластификатор и другие компоненты. Полученный сироп после перемешивания в течение 30 мин сливают в вакуумизатор 8 и в течение 2 ч отсасывают воздух. Затем сироп с помощью сжатого азота пропускают через тканевый фильтр и заливают в формы 9, которые после заклейки отверстия для подачи сиропа помещают в последовательно соединенные обогреваемые камеры 10 для полимеризации. В них с помощью вентилятора со скоростью не менее 5 м/с подается горячий воздух, нагреваемый в калориферах. Температуру полимеризации в камерах изменяют в зависимости от толщины получаемого листа, постепенно повышая ее с 25 до 90 °С:

Камера	I	II	III
Температура	26-40	40-60	60-90

В каждой камере температуру поддерживают автоматически. Тележки с формами постепенно передвигают из одной камеры в другую, которые находятся в общем туннеле. Процесс полимеризации ММА в формах может быть проведен и в одной камере, в которой осуществляют постепенное повышение температуры.

Общая продолжительность полимеризации зависит от толщины изготавливаемого листа органического стекла и колеблется от 20 до 100 ч. После окончания процесса формы из силикатного стекла охлаждают водой или воздухом и разбирают. Силикатные стекла моют теплой водой, протирают 2–3 %-ным раствором соляной кислоты, обрабатывают мыльной, а затем чистой водой и повторно используют, а органическое стекло подают на разбраковку, обрезку и упаковку в деревянные ящики. Перед упаковкой стекла перекладывают бумагой для защиты поверхности от царапин.

Из листового стекла можно склеивать блоки толщиной до 100 мм. Блоки толщиной до 300 мм и более получают путем последовательной фотополимеризации ММА, в котором растворен ПММА.

При блочной полимеризации вследствие низкой теплопроводности мономера и полимера и высокой вязкости раствора образующегося полимера в мономере трудно контролировать молекулярную массу полимера и отводить теплоту реакции, которая выделяется в количестве 57,1 кДж/моль. При недостаточном отводе тепла резко повышается температура реакционной смеси, что приводит к ускорению реакции, образованию полимера с более низкой молекулярной массой и худшими механическими свойствами, а также к возникновению пузырей в изделиях. ПММА, полученный в форме, имеет молекулярную массу более 1000000. Полимеризация ММА и других акриловых и метакриловых мономеров сопровождается усадкой.

Производство полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата в суспензии. В суспензии получают полимеры и сополимеры метилметакрилата и других эфиров метакриловой кислоты и низших спиртов (этилового, бутилового). Полимеры высших представителей этого ряда и эфиров акриловой кислоты обладают низкой температурой размягчения, препятствующей их получению в виде несминающихся гранул.

Суспензионная полимеризация ММА подчиняется тем же законам, что и полимеризация в массе. Процесс проводят по следующей рецептуре:

Компонент	Рецептура, мас. ч.	
	В суспензии	В эмульсии
Мономер или смесь мономеров	100	100
Вода деионизированная	200–300	100–300
Стабилизатор	1–3	–
Эмульгатор	–	0,15–3,0
Инициатор:		
растворимый в мономере	0,2–0,5	–
растворимый в воде	–	0,1–1,0
Ускоритель	–	0,1–1,0
Пластификатор	0,30	–
Краситель	0–0,5	0–0,5
Регулятор молекулярной массы	0,01–0,2	0,01–0,2

Сомономерами ММА в реакции сополимеризации являются этил- и бутилметакрилат, стирол, акрилонитрил, 2-гидрокси-этилметакрилат, глицидилметакрилат.

В качестве стабилизаторов суспензии мономера и полимера применяют желатин, метилцеллюлозу, полиакриламид, поливиниловый спирт, натриевые соли сополимеров эфиров метакриловой кислоты с метакриловой кислотой, сульфат бария, карбонат магния и др. В зависимости от количества введенного стабилизатора, его природы и скорости перемешивания получают гранулы полимера размером от 0,1 до 5 мм.

Инициаторами полимеризации являются пероксиды и азосоединения, нерастворимые в воде и растворимые в мономерах. Широкое применение нашли пероксиды бензоила и лаурила, используемые в количестве 0,2–0,5 %.

Объемное соотношение вода:мономер в суспензионной полимеризации обычно составляет от 2:1 до 3:1. Если реакция протекает при атмосферном давлении, то температура ее не должна превышать температуру кипения мономера и воды. При повышенном давлении процесс может быть осуществлен при более высокой температуре (120–135 °C). В реакционную смесь вводят смазочные вещества (лауриловый спирт или стеариновую кислоту), термостабилизаторы полимера (например, диоктилсульфид), регуляторы молекулярной массы (додецилмеркаптан, лаурилмеркаптан и др.), пластификаторы (дибутилфталат и др.).

Технологический процесс производства ПММА в суспензии состоит из следующих стадий: приготовление водной фазы, приготовление мономерной фазы, полимеризация ММА, выделение, промывка и сушка суспензионного ПММА.

В реактор объемом 5–15 м³ загружают водную фазу, содержащую раствор или суспензию стабилизатора в воде, и мономерную фазу, состоящую из ММА, освобожденного от ингибитора, инициатора, регулятора молекулярной массы, пластификатора и красителя. После тщательного перемешивания лопастной или турбинной мешалкой со скоростью вращения 1,6–5 об/с поднимают температуру в реакторе сначала до 70–75 °C, а затем до 80–85 и 120–135 °C. Через 3–5 ч реакция полимеризации заканчивается. Суспензию, охлажденную до 50 °C, подают в центрифугу и отделяют жидкую фазу. Гранулы промывают водой (или последовательно разбавленным раствором серной кислоты и водой) для удаления стабилизатора, сушат в гребковой вакуум-

сушилке или в сушилке с кипящим слоем при 80–100 °С до остаточной влажности не более 0,4 %.

Гранулы от жидкой фазы отделяются в последовательно соединенных гидроциклонах – аппаратах, состоящих из нижней конической и верхней цилиндрической частей, и в центрифугах отстойного типа. Суспензию насосом под давлением до 0,3 МПа подают через боковой патрубок в низ цилиндрической части первого гидроциклона. В гидроциклоне движение реакционной массы происходит по спиралевидной траектории. Вращение потока сопровождается отбросом твердых крупных частиц под действием центробежных сил к стенке аппарата. Сконцентрированная суспензия (40–70 % твердой фазы) движется по спирали вниз и собирается в сборнике, где разбавляется свежей водой в соотношении 1:1. Малоконцентрированная суспензия, содержащая мелкие частицы, поднимается по внутренней спирали вверх и также удаляется из гидроциклона. Разбавленная суспензия подается во второй гидроциклон и вновь проходит те же операции.

После второго гидроциклона суспензию, содержащую 30–35 % твердой фазы, подают в центрифугу, а малоконцентрированную суспензию – в третий гидроциклон, из которого сконцентрированная часть возвращается в первый гидроциклон, а маточный раствор направляют на очистку. Гранулы с влажностью 10–12 % поступают на сушку.

Высушенные гранулы неокрашенного ПММА смешивают с красителями и гранулируют с помощью экструдера. ПММА перерабатывается в изделия методами литья под давлением и экструзии. С этой целью используют полимер с относительно невысокой молекулярной массой 20000–35000. Сополимеры ММА, полученные в суспензии в присутствии 2–4 % метил- и бутилакрилата, даже при более высокой молекулярной массе 90000–120000 хорошо перерабатываются в изделия.

Аналогичным образом в суспензии могут быть получены полибутилметакрилат, полиизобутилметакрилат, сополимеры бутилметакрилата с метакриламидом и метакриловой кислотой и др.

Производство эмульсионных полиакрилатов и полиметилакрилатов. Эмульсионную (латексную) полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот проводят в водной среде в присутствии инициаторов, растворимых в воде, но нерастворимых в мономере. Ре-

акция 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 твёрдый 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 ПАВ неионогенного типа (растворяясь в воде, не образуют ионов). *Инициаторами* служат персульфат аммония, пероксид водорода и другие пероксиды, растворимые в воде.

Полимеризацию проводят в водной 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 путём разрушения её 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 ПММА, полибутилметакрилата и других полиакрилатов.

Производство полиакрилатов и полиметакрилатов в растворе. Полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот в растворе проводят 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 инициаторы радикального типа. При полимеризации в растворе образуются полимеры с низкой молекулярной массой вследствие передачи цепи на растворитель.

В промышленности полимеризацию ММА обычно проводят в водно-метанольной среде (30:70), в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер.

ПММА образуется в виде порошка, выпадающего в осадок. Полимер отфильтровывают на центрифуге, а водно-метанольную смесь возвращают в процесс.

3. ОСНОВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

3.1. Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, ПЭТ) – это насыщенный полиэфир на основе этиленгликоля и терефталевой кислоты. Исходным сырьем для получения ПЭТ являются продукты, получающиеся в процессе переработки нефти и газового конденсата. Более 80 % упаковочного ПЭТ производится в виде гранулята. Остальное приходится на пленки и заготовки, используемые для выпуска термоформованных упаковок для парфюмерных товаров, средств бытовой химии и лекарств.

ПЭТ – вещество белого или светло-кремового цвета, нерастворимое в обычных органических растворителях, но растворяющееся в дифенилоксиде, дифениле, концентрированной серной кислоте, *m*-крезоле, феноле и его смеси с тетрахлорэтиленом (50:50) или с дихлорэтаном (40:60).

ПЭТ термопластичен, имеет молекулярную массу 15000–30000, температуру плавления 265 °С, плотность 1380 кг/м³. В твердом состоянии он может быть аморфным или кристаллическим. Если расплав быстро охладить, то полимер становится аморфным и прозрачным, но способным к кристаллизации при температурах выше 80 °С. Температура стеклования полимера в аморфном состоянии 67 °С, а в кристаллическом 81 °С.

ПЭТ отличается стойкостью к действию фтористоводородной, фосфорной, муравьиной, уксусной и щавелевой кислот и разбавленных щелочей. Сравнительно высокая химическая стойкость ПЭТ обусловлена его малой растворимостью и несмачиваемостью.

Одной из важнейших особенностей полиэтилентерефталатной пленки (лавсановой пленки) является сочетание высокой механической прочности, стойкости к действию влаги, малой разнотолщинности с хорошими диэлектрическими свойствами в широком интервале температур (от -20 до 80 °С). Хрупкость не появляется даже при -50 °С, и пленку можно использовать до 175 °С. Пленки применяют в качестве электроизоляции кабелей и обмотки электрических машин, для изготовления чертежных и светокопировальных материалов, лент для пишущих машин и клейких лент. Благодаря своей прозрачности (пленка пропускает до 90 % света видимой части спектра) она находит

применение для замены стекла в парниках, оранжереях и различных промышленных сооружениях.

ПЭТФ широко применяется для изготовления волокна (лавсан), которое по упругим свойствам сходно с шерстью и ацетатным шелком и пригодно для изготовления немнущихся тканей. Прочность его к истиранию значительно выше, чем вискозного, полиакрилонитрильного, хлопка и шерсти, однако ниже, чем полиамидного. Сочетание высокой прочности в мокром состоянии, малого водопоглощения и устойчивости к плесени позволяет применять волокно лавсан для производства тяжелых морских канатов, рыболовных сетей, клиновидных и ленточных ремней, пожарных шлангов, бельевых мешков, спецодежды, корда для покрышек. Широко применяют волокно для изготовления трикотажных изделий, костюмных и декоративных тканей, фильтровальных и прокладочных тканей.

Гранулированный ПЭТФ (специальные марки) широко применяется в пищевой промышленности для изготовления различного вида тары для минеральной воды, газированных напитков, пива, растительного масла.

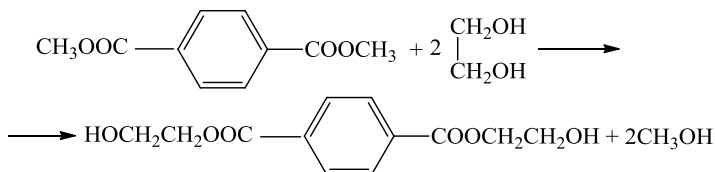
Полиэтилентерефталат можно получить *тремя различными способами*:

- 1) переэтерификацией диметилтерефталата и этиленгликоля;
- 2) прямым взаимодействием терефталевой кислоты и этиленгликоля;
- 3) реакцией дихлорангидрида терефталевой кислоты и этиленгликоля.

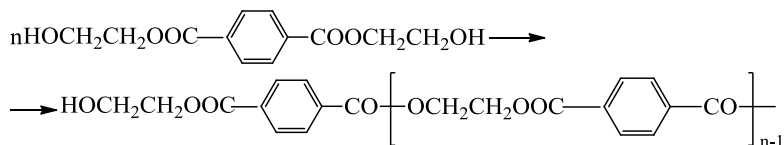
В промышленности наибольшее применение нашел первый способ (рис. 11).

Технологический процесс производства ПЭТ из диметилтерефталата и этиленгликоля состоит из следующих стадий:

Переэтерификация:



Поликонденсация:



В реактор 1, нагретый до 140 °С, загружают диметилтерефталат и раствор ацетата цинка в нагретом до 125 °С этиленгликоле, взятые в следующих количествах, мас. ч.:

Диметилтерефталат	80
Этиленгликоль	100
Ацетат цинка	0,01

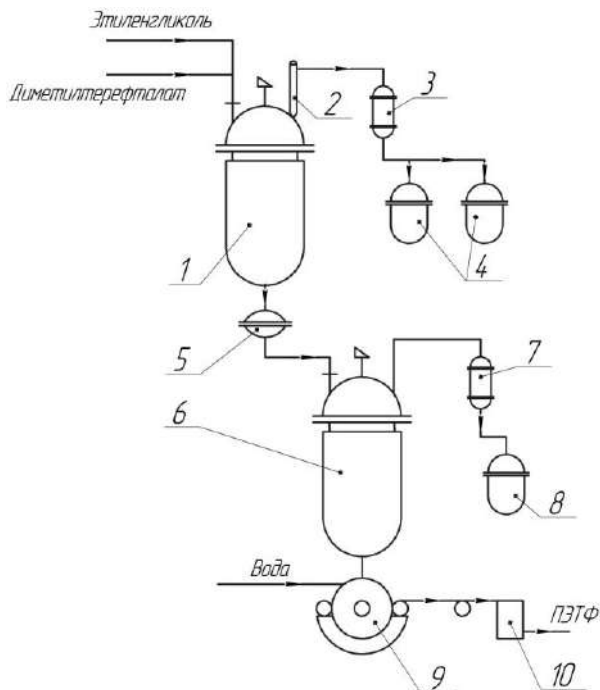


Рис. 11. Схема производства полиэтилентерефталата: 1,6 – реакторы; 2 – насадочная колонна; 3,7 – холодильники; 4,8 – приемники; 5 – фильтр; 9 – охлаждаемый барабан; 10 – дробилка

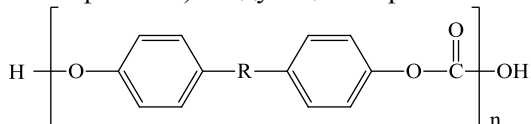
Перезтерификацию проводят в токе азота или углекислого газа при 200–230 °С в течение 4–6 ч. Реактор снабжен насадочной колонной 2, которая служит для разделения паров этиленгликоля и метилового спирта. Метиловый спирт из холодильника 3 собирается в приемник 4, а возгоняющийся диметилтерефталат смывается в колонне этиленгликолем с насадки и возвращается обратно в реактор. После отгонки метилового спирта температуру в реакторе повышают до 260–280 °С и отгоняют избыточный этиленгликоль.

Расплавленный дигликольтерефталат сливают через металлический сетчатый фильтр 5 в реактор 6. После его загрузки в течение 0,5–1 ч создают вакуум (остаточное давление 267 Па). Поликонденсацию проводят при 280 °С в течение 3–5 ч до получения расплава заданной вязкости. Выделившийся этиленгликоль отгоняют, конденсируют в холодильнике 7 и собирают в приемник 8. Расплавленный ПЭТ сжатым азотом выдавливают из реактора через щелевое отверстие в виде пленки на барабан 9, помещенный в ванну с водой. Охлажденная пленка рубится на станке 10 и в виде крошки поступает на подсушку и упаковку.

В последние годы распространение получил одностадийный способ – синтез ПЭТ из этиленгликоля и терефталевой кислоты по непрерывной схеме. Среди специалистов этот способ считается наиболее перспективным. Причины тому следующие: из процесса исключается метанол, уменьшается удельный расход этиленгликоля и терефталевой кислоты.

3.2. Поликарбонат

Поликарбонаты (ПК) – полиэфиры угольной кислоты и дигидроксисоединений. Наиболее ценными среди них являются ПК, получаемые на основе ароматических диоксисоединений (дигидроксифенилалканов, или бисфенолов) следующего строения:



где R – алкановый радикал линейного или разветвленного строения.

Поликарбонат – твердый термопластичный полимер с молекулярной массой 28000–200000. Выпускается в виде белого порошка и гранул, хорошо растворяется в хлорированных углеводородах, диоксане, диметилформамиде. Вследствие большой жесткости макромоле-

кул и ограниченного вращения ароматических циклов ПК имеет слабую тенденцию к кристаллизации. Изделия, полученные охлаждением расплава или быстрым испарением растворителя из раствора, содержат от 10 до 15 % кристаллической фазы. Большая степень кристалличности (до 40 %) достигается длительной выдержкой ПК при 180–190 °С, т.е. выше его температуры стеклования, равной 149 °С.

Температура плавления ПК 220–230 °С; разлагается он при температурах более 320 °С. ПК относится к группе самозатухающих полимеров. ПК характеризуется комплексом высоких физико-механических показателей.

Перерабатывается в изделия всеми способами: литьем под давлением, экструзией, прессованием и отливкой из растворов. Все изделия отличаются стабильностью размеров, не деформируются при длительном нагревании вплоть до температуры 135 °С и остаются гибкими до -75 °С. Они устойчивы к действию воды, растворов солей, разбавленных кислот, углеводов и спиртов. Важным свойством изделий из ПК является стойкость к ударным нагрузкам в широком интервале температур. Например, при -40 °С она такая же, как при комнатной температуре, и не изменяется до 70 °С, а при 100 °С уменьшается на 40 %. Пленки и листы имеют высокую прочность к многократному изгибу, прозрачны, атмосферо- и светостойки.

Поликарбонат используется в тех случаях, когда необходимы низкая плотность, высокие значения прочности, жесткости, твердости, прозрачности, светопропускания, малая склонность к ползучести и релаксации напряжений, хорошие электроизоляционные свойства.

Из ПК изготавливают корпуса бытовых электроприборов, пищевых машин, счетных и копировальных аппаратов, электрические распределительные коробки, детали электро- и радиотехнических приборов, краны, насосы и вентиляторы. Листовые материалы используются в качестве стекол, смотровых окон, линз и т.п. Очки, маски, шлемы, рамы роликов для экстремального катания из поликарбоната отличаются особой легкостью и прочностью. В медицине поликарбонаты используют для изготовления инструментов одноразового потребления: изготовления чашек Петри, фильтров для крови, корпусов бормашин, различных хирургических инструментов. Поликарбонат физиологически инертен, абсолютно нетоксичен и прозрачен.

Поликарбонаты применяют для изготовления трубопроводов, многоступенчатых центробежных насосов. Они стойки к коррозии, к действию абразивных частиц, например песка, поэтому трубы из по-

ликарбоната используют для перекачивания растворов солей и жидкостей, содержащих механические примеси.

Основными промышленными способами получения ПК являются:

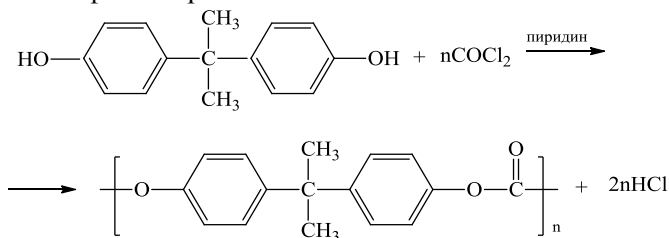
1) фосгенирование бисфенолов в органическом растворителе в присутствии третичных органических оснований, связывающих соляную кислоту – побочный продукт реакции (способ поликонденсации в растворе);

2) фосгенирование бисфенолов, растворенных в водном растворе щелочи, на поверхности раздела фаз в присутствии каталитических количеств третичных аминов (способ межфазной поликонденсации);

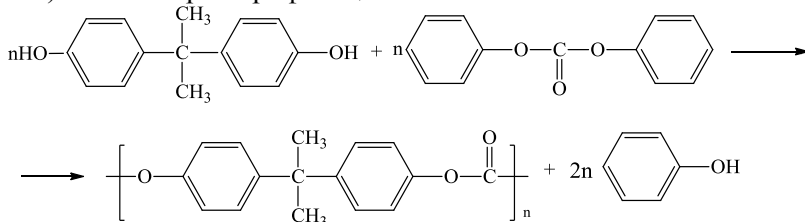
3) перэтерификация ароматических эфиров угольной кислоты (диарилкарбонатов) бисфенолами (способ поликонденсации в расплаве).

Наибольшее применение для получения ПК нашел дифенилолпропан (ДФП). Реакции образования ПК протекают по следующим схемам:

а) способ фосгенирования



б) способ перэтерификации



Способ поликонденсации в растворе (в среде пиридина или смеси пиридина с метиленхлоридом) и *способ межфазной поликонденсации* (одна фаза – водно-щелочной раствор бисфенола, другая фаза – метиленхлорид, гептан, дибутиловый эфир и другие растворители, не смешивающиеся с водой) осуществляются при невысокой температуре

и дают возможность получать ПК с различными значениями молекулярной массы. Но в каждом из них применяются разбавленные растворы компонентов, и поэтому приходится пользоваться аппаратурой большого объема, регенерировать органические растворители и подвергать очистке промывные воды.

Способ перегтерификации обеспечивает получение ПК повышенной чистоты и не нуждается в применении растворителей, но он обладает меньшей универсальностью в сравнении с предыдущими способами (получается ПК с невысокой молекулярной массой), протекает только при высоких температурах (180–300 °С) и требует использования особо чистых компонентов, что значительно удорожает сырье.

Перегтерификация проводится в расплаве в отсутствие кислорода (в вакууме). Катализаторами реакции являются гидроксиды натрия, лития или калия, тетраалкиламмоний и др. Преимущество данной технологии заключается в отсутствии фосгена и растворителей – технология является более чистой с экологической точки зрения.

Поликарбонат, получаемый перегтерификацией, имеет более узкое молекулярно-массовое распределение. Материал, полученный данным методом, содержит небольшое количество фенольных остатков на конце макромолекулярных цепей.

Бесфосгенный способ производства поликарбоната. Данный способ производства поликарбоната осуществляется в несколько стадий.

- *Стадия подготовки исходных веществ.* Ароматическое дигидроксипроизводное и диэфир угольной кислоты, которые используют в качестве исходных веществ при получении ароматического поликарбоната, обычно готовят в виде расплавленной смеси, используя устройство в виде бака для порционного, полупорционного или непрерывного перемешивания в атмосфере инертного газа, такого как азот или аргон, в отсутствие катализатора перегтерификации. Например, в случае использования бисфенола А в качестве ароматического дигидроксипроизводного и дифенилкарбоната – в качестве диэфира угольной кислоты температуру расплавленной смеси обычно выбирают в диапазоне от 120 до 180 °С.

В таком случае пропорции ароматического дигидроксипроизводного и диэфира угольной кислоты подбирают таким образом, чтобы диэфир угольной кислоты был в избытке, и регулируют таким об-

разом, чтобы диэфир угольной кислоты присутствовал в пропорции в общем случае в диапазоне от 1,01 до 1,30 моль на каждый моль ароматического дигидроксипроизводного.

- *Стадия поликонденсации.* Поликонденсацию по реакции переэтерификации проводят непрерывно в несколько стадий, предпочтительно в 3-7 стадий на каждой линии. Условия проведения реакции следующие: температура составляет от 150 до 320 °С, давление - в диапазоне от нормального давления до $1,33 \cdot 10^{-3}$ кПа, а среднее время контактирования – от 5 до 150 мин.

На стадии поликонденсации используется несколько последовательно соединенных вертикальных реакторов либо один горизонтальный реактор, за счет чего увеличивается средняя молекулярная масса полимера. Обычно используют от 3 до 6 реакторов. В каждом реакторе, когда стадию поликонденсации проводят по многостадийному способу, дальнейшее повышение температуры и дальнейшее повышение вакуума обычно осуществляют постепенно при вышеуказанных условиях проведения реакции с тем, чтобы эффективно удалять фенол, образующийся в виде побочного продукта по мере протекания реакции поликонденсации. Для предотвращения ухудшения качества продукта (изменение цветового тона полученного ароматического поликарбоната) устанавливают низкую температуру и меньшее время контакта.

Концентрация водного раствора катализатора переэтерификации специально не ограничивается, и ее регулируют в зависимости от растворимости катализатора в воде. Вместо воды может использоваться другой органический растворитель, такой как ацетон, спирт, толуол или фенол.

В качестве катализаторов переэтерификации используются такие вещества, как соединение щелочного металла, соединение бериллия или магния, соединение щелочно-земельного металла, соединения бора, аммония и аминовые соединения. Указанные катализаторы переэтерификации могут использоваться как индивидуально, так и в виде смеси двух или нескольких. Концентрация катализатора варьируется от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль на каждый моль ароматического дигидроксипроизводного.

- *Стадия удаления летучих продуктов.* После стадии поликонденсации непрореагировавшие исходные соединения из расплава реагентов, катализатор переэтерификации, гидроксипроизводное, образующееся в процессе реакции переэтерификации, и низкомолекуляр-

ные соединения, такие как олигомер поликарбоната, удаляются. Удаление летучих продуктов проводят непрерывно в экструдере наклонного типа (двухшнековый экструдер сочлененного типа).

На стадии удаления летучих продуктов в реакционную массу добавляют водные растворы реагентов с кислотными свойствами, которые нейтрализует обладающий основными свойствами остаточный катализатор переэтерификации, например кислоты Бренстеда, такие как хлористоводородная, азотная, борная, серная, сернистая, фосфорная, фосфористая, гипофосфористая, полифосфорная, адипиновая и аскорбиновая кислота.

- *Стадия гранулирования.* Ароматический поликарбонат, выгружаемый в виде ленты из экструдера на стадии удаления летучих продуктов, затем пропускают через ванну для охлаждения ленты и гранулируют с помощью лентореза, а воду удаляют с помощью водоотделителя и помещают в бункер для сбора продукта.

На рис. 12 представлена схема бесфосгенного способа производства ароматического поликарбоната по непрерывному методу.

Расплавленный в атмосфере азота дифенилкарбонат и порошок бисфенола непрерывно подаются в аппарат 1, снабженный мешалкой якорного типа 3. Когда уровень жидкости в аппарате 1 достигает уровня, являющегося максимальным для передаточных трубопроводов, смесь исходных веществ подают в аппарат 2, где осуществляется дальнейшее ее перемешивание. Затем приготовленную смесь с помощью насоса 4 из аппарата 2 подают в первый вертикальный реактор 5. Карбонат цезия в виде водного раствора, который используют в качестве катализатора переэтерификации, непрерывно подается через отверстие для подачи катализатора в питающем трубопроводе, расположенное перед первым вертикальным реактором 5. Количество отверстий для ввода катализатора переэтерификации не ограничено, может быть предусмотрено несколько отверстий для порционного ввода катализатора.

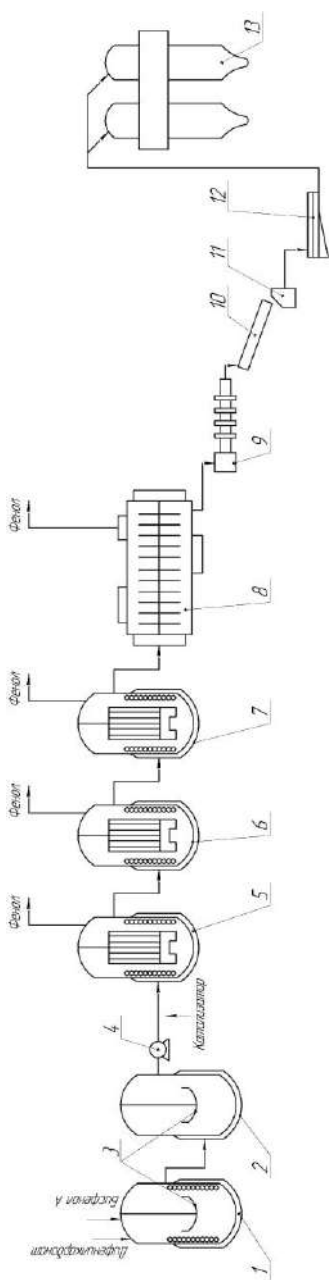


Рис. 12. Схема производства ароматических поликарбонатов непрерывным методом:
 1, 2 – аппараты для смешивания исходных веществ; 3 – мешалки якорного типа; 4 – насос для
 подачи исходных веществ; 5, 6, 7 – вертикальные реакторы; 8 – горизонтальный реактор; 9 –
 экстрадер; 10 – ванна для охлаждения ленты; 11 – ленторез; 12 – центрифужный гидратор;
 13 – бункеры для сбора продукта

В первом вертикальном реакторе 5 поддерживают температуру 220 °С, давление 13,33 кПа и скорость вращения мешалки 160 об/мин, уровень жидкости также поддерживают постоянным, время нахождения реакционной смеси в аппарате составляет 60 мин. При этом фенол, образующийся в качестве побочного продукта, удаляют через трубопровод для отвода побочных продуктов. Процесс в аппарате проводят в атмосфере азота. Затем расплавленную смесь, которую непрерывно выводят из первого вертикального реактора 5, последовательно подают во второй вертикальный реактор 6, в третий вертикальный реактор 7 и горизонтальный реактор 8, в которых осуществляют поликонденсацию.

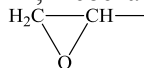
По мере протекания реакции поликонденсации температуру процесса, глубину вакуума от аппарата к аппарату увеличивают, а скорость вращения перемешивающего устройства снижают. Время пребывания реакционной массы в каждом из реакторов составляет приблизительно 60 мин, при этом из каждого реактора отгоняется побочно образующийся фенол. Затем ароматический поликарбонат, который извлекают из горизонтального реактора 8, подают в расплавленном виде в двухшнековый экструдер 9, снабженный трехколесными наклонными отверстиями. Разнообразные добавки, такие как бутил п-толуолсульфонат, трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит и моноглицерид стеариновой кислоты, вводят в экструдер 9 через отверстия для ввода добавок. Условия в экструдере 9 задают такие, чтобы выгружаемое количество составляло 50 кг/ч, скорость вращения - 150 об/мин, а максимальная температура смолы – 278 °С. Через отверстия для подачи добавки экструдера 9 можно добавлять, например, термопластичную смолу, которая отлична от ароматического поликарбоната, что позволяет получить сплав полимеров.

Затем ароматический поликарбонат в виде ленты выгружают из экструдера 9, пропускают через ванну 10, гранулируют с помощью лентореза 11 и после удаления воды с помощью центрифужного водоотделителя 12 гранулы помещают в бункеры для сбора продукта 13.

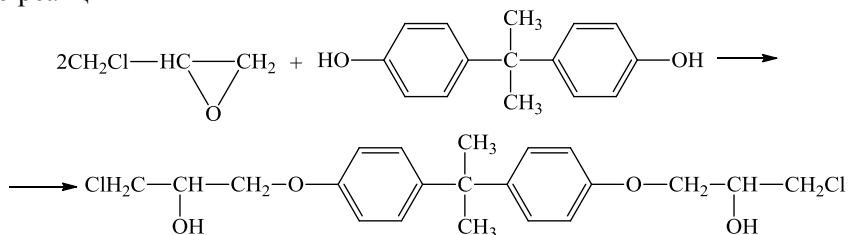
3.3. Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы (ЭС) – это олигомерные соединения, в состав

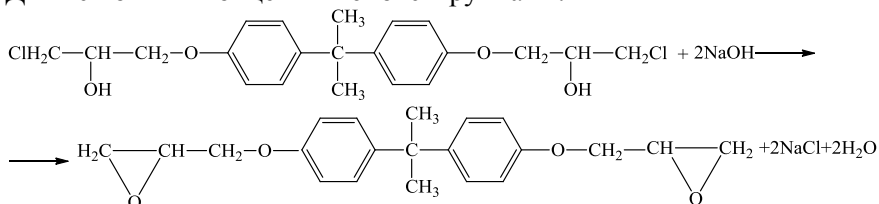
молекул которых входит не менее двух эпоксидных групп:



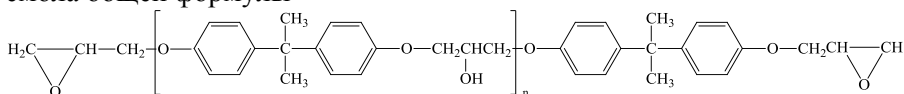
ЭС выпускают периодическим и непрерывным методами в виде жидких, твердых и эмульсионных продуктов. Наибольшее распространение получили эпоксидиановые смолы на основе эпихлоргидрина (ЭХГ) и дифенилолпропана (ДФП), получаемые в щелочной среде по реакции



Образующийся дихлоргидринглицириновый эфир ДФП содержит две вторичные гидроксильные группы, находящиеся в α-положении к атомам хлора. В щелочной среде происходит быстрое отщепление хлористого водорода, образуется диглицидиловый эфир ДФП с новыми концевыми эпоксигруппами:



При дальнейшем взаимодействии ЭХГ и ДФП с диглицидиловым эфиром ДФП образуется линейная олигомерная эпоксидиановая смола общей формулы



С увеличением степени поликонденсации ЭС превращаются из вязких продуктов в полутвердые и хрупкие материалы. Они характеризуются массовой долей эпоксидных групп (%), содержащихся в 100 г эпоксидной смолы, или эпоксидным эквивалентом – массой ЭС в граммах, приходящейся на одну эпоксигруппу.

Эпоксисоединения отличаются большой реакционной способностью. Они реагируют со многими веществами, содержащими подвижные атомы водорода (с фенолами, спиртами, аминами, кислотами и т. п.).

Неотвержденные ЭС – термопластичные продукты, имеющие цвет от желтого до светло-коричневого и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Они растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане, хлорбензоле, особенно хорошо – в метилэтилкетоне, метилциклогексаноне, этилцеллозольве. Низкомолекулярные смолы растворяются в спиртах и ароматических углеводородах, а высокомолекулярные смолы в этих веществах не растворяются. Растворы и расплавы смол могут храниться длительное время (более года) без изменений.

ЭС совмещаются с ПВА и ПВХ, с мочевино-, меламино- и фенолформальдегидными, полиэфирными и полисульфидными смолами, но не совмещаются с простыми и сложными эфирами целлюлозы.

Главной особенностью ЭС является их способность отверждаться как при нагревании, так и на холоду.

В отвержденном состоянии ЭС обладают комплексом ценных технических свойств: механической прочностью, химической стойкостью, высокой адгезией к самым различным материалам, эластичностью при определенной модификации, хорошими диэлектрическими показателями. Молекулярная масса смолы и тип отвердителя в значительной степени определяют свойства отвержденных продуктов. Практикой установлено, что низкомолекулярные смолы лучше всего применять в качестве клеев, для изготовления литевых компаундов и слоистых пластиков, а высокомолекулярные смолы – при изготовлении лаков и порошков для покрытий.

Отвержденные ЭС имеют небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого ЭС менее хрупки, чем, например, отвержденные ФФС, и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе. Так как переход из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое не связан с выделением каких-либо летучих продуктов, то при отверждении смол не образуются поры и вздутия. При отверждении эпоксидных смол происходит усадка, составляющая 0,5 % при 100 °С и 2,3 % при 200 °С, т.е. значительно меньшая, чем у фенолформальдегидных смол.

На физико-механические и диэлектрические свойства ЭС существенное влияние оказывают тип и количество отвердителя. Наилучшие свойства имеют смолы, отвержденные при нагревании ангидридами кислот.

Способы получения ЭС могут быть разделены на две группы: способы непосредственной поликонденсации ДФП и ЭХГ и способы сплавления низкомолекулярных ЭС и ДФП. Способы, относящиеся к непосредственной поликонденсации компонентов, различаются природой исходных продуктов, порядком их загрузки и концентрацией в растворе, концентрацией раствора щелочи и скоростью его подачи, температурой реакции и длительностью процесса. Наибольшее применение нашли периодические процессы производства ЭС по двух- и трехаппаратной схеме. Если приготовление смолы, ее промывка и отгонка летучих компонентов проводятся в одном аппарате, а сушка смолы – в другом, то схема является двухаппаратной. При трехаппаратной схеме эти операции осуществляются в разных аппаратах.

ЭС низкой молекулярной массы 360–600 кг/кмоль образуются при мольном соотношении ДФП : ЭХГ : щелочь = 1 : 2 : 2. Для получения смол разной молекулярной массы применяют различный избыток ЭХГ.

При получении жидких ЭС применяют следующие количества исходных продуктов, мас. ч.:

Дифенилолиропан	100
Эпихлоргидрин	105-460
Гидроксид натрия, 50 %-ный раствор	35

Производство жидких эпоксидных смол периодическим методом. Процесс производства жидких эпоксидных смол периодическим методом состоит из следующих стадий: загрузка и конденсация сырья, промывка ЭС и отгонка воды, фильтрование и сушка (рис. 13).

В реактор 1 из нержавеющей стали, снабженный рамно-якорной мешалкой (0,5 об./с), рубашкой для обогрева и охлаждения и холодильником, загружают ЭХГ, а затем ДФП и перемешивают смесь до получения однородной суспензии.

После этого из мерника порциями сливают в реактор 50 %-ный раствор щелочи и постепенно повышают температуру до 60–65 °С, а затем до 70–75 °С. Через 4–5 ч процесс приготовления ЭС заканчивают и в вакууме при 50 °С отгоняют непрореагировавший ЭХГ, пары которого охлаждаются в холодильнике 2, а конденсат собирается в приемнике 3.

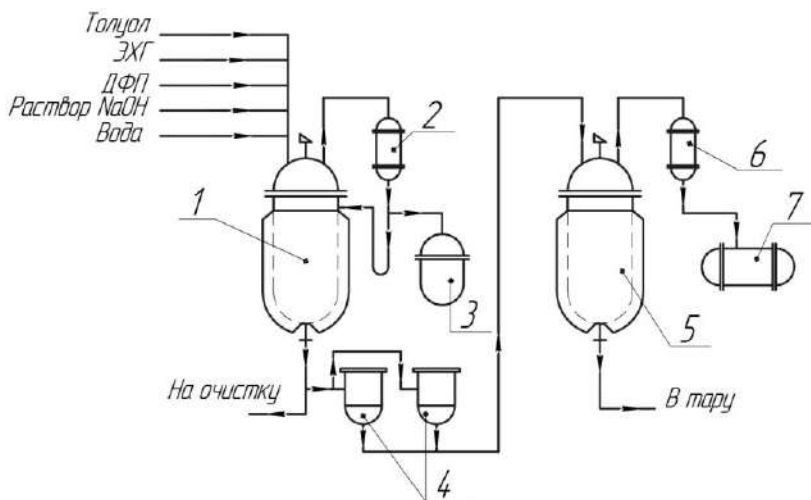


Рис. 13. Схема производства жидких эпоксидных смол периодическим методом: 1 – реактор; 2, 6 – холодильники; 3 – приемник; 4 – фильтры; 5 – аппарат для отгонки толуола; 7 – сборник

Смолу при 60–70 °С промывают от образовавшегося хлорида натрия и продуктов побочных реакций смесью толуола и воды, взятых в массовом соотношении 40 : 60. После отстаивания смеси образуются три слоя: нижний – водно-солевой – сливают в систему очистки сточных вод; средний – водно-толуольную эмульсию, содержащую часть ЭС и продукты побочных реакций, – подают в экстракционную колонну (на рисунке не показана) для выделения смолы с помощью свежего толуола и воды, подаваемых в колонну. Цикл (заливка промывной смеси, перемешивание, отстаивание и разделение) повторяют 2–3 раза.

Раствор ЭС в толуоле перекачивают через рукавные фильтры 4 и переводят в аппарат 5 для полной отгонки толуола (сушки смолы). Пары толуола конденсируются в холодильнике 6, конденсат собирается в сборнике 7. К концу этой операции температура в аппарате 5 должна быть 120–125 °С при остаточном давлении 0,02 МПа. Готовую ЭС фильтруют через латунные сетки и сливают в тару (герметично закрывающиеся алюминиевые или стальные оцинкованные барабаны или бочки вместимостью 50–220 л).

Производство жидких эпоксидных смол непрерывным методом. Непрерывный процесс производства жидких ЭС по сравнению с периодическим позволяет не только повысить единичную мощность реактора, но и снизить материальные затраты и себестоимость смолы.

Технологический процесс производства ЭС непрерывным методом состоит из следующих стадий: приготовление растворов ДФП и ЭХГ, поликонденсация, выделение смолы, ее нейтрализация и сушка (рис. 14).

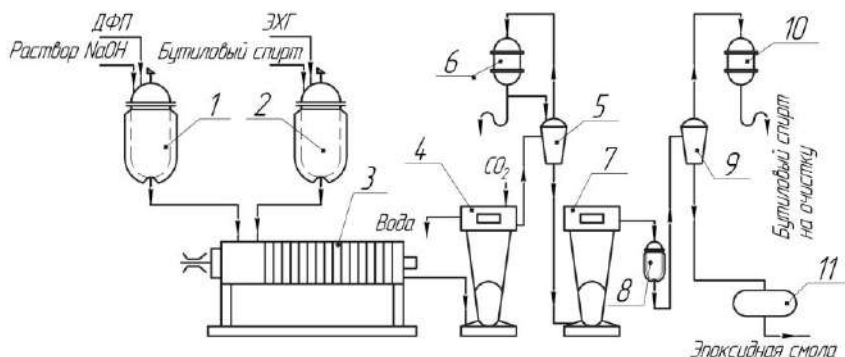


Рис. 14. Схема производства жидких эпоксидных смол непрерывным методом: 1 – аппарат для получения раствора дифенилолпропана; 2 – аппарат для растворения эпихлоргидрина; 3 – реактор; 4, 7 – отстойники; 5, 9 – циклонные аппараты; 6, 10 – холодильники; 8 – фильтр; 11 – сборник смолы

ДФП растворяют в аппарате 1 при 75 °С в водном растворе щелочи, а в аппарате 2 получают раствор ЭХГ в бутиловом спирте. Растворы после фильтрования 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 непрерывнодействующий отстойник 4 для разделения на водную и органическую части.

Органическая часть, имеющая щелочную реакцию, на выходе из отстойника нейтрализуется двуокисью углерода и направляется в циклонный аппарат 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 ЭС собирается в сборнике 11, откуда сливается в бидоны.

ЭС средней молекулярной массы (600–1500 кг/кмоль) готовят по указанной выше рецептуре, но температуру реакции поддерживают в пределах 95–100 °С. Молекулярная масса смолы зависит от скорости загрузки ЭХГ и водного раствора щелочи. При быстром вливании раствора ЭХГ в раствор ДФП молекулярная масса смолы достигает 600–750, а при медленном – повышается. Смола отмывается от хлорида натрия горячей водой при 90 °С (8–10 промывок), а затем высушивается в вакууме при 150 °С (1,3 кПа).

ЭС средней молекулярной массы могут быть также получены сплавлением низкомолекулярной смолы с ДФП при 170–180 °С в течение 3–4 ч. Катализаторами являются триэтаноламин, пиперидин и другие третичные амины.

Высокомолекулярные ЭС (молекулярная масса 1500–3800) с температурой плавления 145–155 °С могут быть получены только сплавлением низкомолекулярной смолы с ДФП при 200 °С в течение 1,5–2 ч. Так как для приготовления таких высокомолекулярных продуктов берут чистые смолы, то в результате сплавления с ДФП не образуется каких-либо побочных продуктов, и готовая смола не требует промывки.

ЭС с молекулярной массой от 1000 кг/кмоль и выше также могут быть получены в водной суспензии конденсацией ДФП и ЭХГ в присутствии карбоксиметилцеллюлозы и других поверхностно-активных веществ под влиянием едкого натра при 90 °С в течение 2 ч. Для очистки от хлорида натрия смолу промывают водой.

3.4. Фенолоальдегидные смолы

Фенолоальдегидные смолы являются основой широкого ассортимента полимерных и композиционных материалов, которые используются в различных отраслях промышленности, в быту получили название «фенопласты». Исходными продуктами для их приготовления являются фенолы (фенол, крезол, ксиленол, резорцин), анилин и альдегиды (формальдегид, фурфурол). В зависимости от свойств фенолоальдегидные смолы делят на две группы: термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные) смолы. Они являются дешевыми и самыми «старыми» смолами, получившими в настоящее время ши-

рокое распространение, особенно для изготовления порошковых, волокнистых и листовых пресс-материалов.

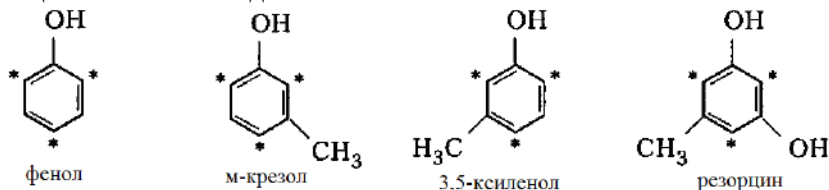
Несмотря на широкое применение фенопластов в машиностроении, электро- и радиотехнике, строительстве, они все же характеризуются недостаточной механической прочностью, неоднородностью диэлектрических свойств и нуждаются в упрочнении и модификации. Упрочнение фенопластов достигается как введением волокнистых наполнителей, использованием бумаги, хлопчатобумажных и стеклянных тканей, так и модификацией ФФС другими смолами, термопластичными и термореактивными полимерами. В результате получаются высококачественные материалы, обладающие термостойкостью, негорючестью, химической стойкостью.

Взаимодействие фенолов с альдегидами представляет собой реакцию поликонденсации. На образование смол и их свойства влияют:

- 1) химическое строение исходных продуктов;
- 2) мольное соотношение фенола и альдегида;
- 3) кислотность реакционной среды.

Химическое строение исходных продуктов. Фенолы и альдегиды в зависимости от химического строения обладают разной функциональностью и реакционной способностью.

Гидроксильная группа в бензольном ядре фенолов способствует большей подвижности атомов водорода, находящихся в орто- и паразположениях к гидроксильной группе. Атомы водорода в метазположении практически не вступают в химические реакции при получении ФФС. Таким образом, благодаря наличию трех подвижных атомов водорода фенолы являются очень реакционноспособными трифункциональными соединениями:



По реакционноспособным центрам в молекулах фенолов происходит присоединение альдегидов и образование фенолоформальдегидных смол (олигомеров), способных при определенных условиях либо превращаться в неплавкое и нерастворимое состояние (термореактивные смолы), либо оставаться плавкими и растворимыми (термо-

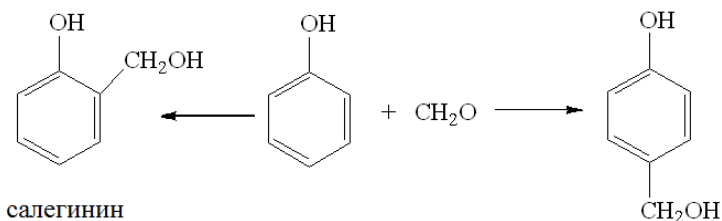
пластичные смолы). Термореактивные смолы получают на основе трифункциональных фенолов, термопластичные смолы могут быть получены из сырья, содержащего дифункциональные фенолы: о- и п-крезолы; 2,3-, 2,5- и 3,4-ксиленолы.

Из альдегидов только формальдегид и фурфурол способны образовывать неплавкие и нерастворимые смолы с трифункциональными фенолами. Другие альдегиды (уксусный, масляный и т. п.) непригодны для получения термореактивных смол из-за пониженной активности и пространственных затруднений протекания реакции.

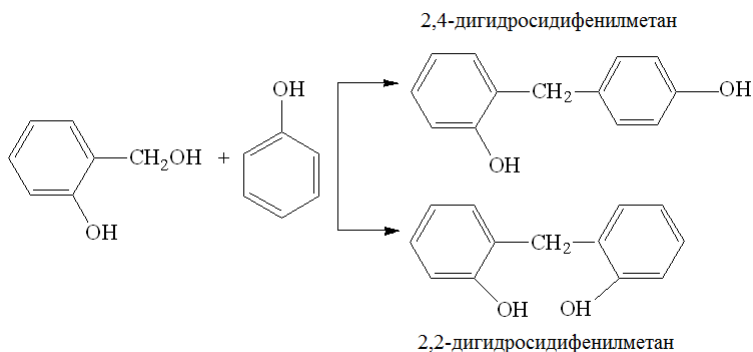
Процесс поликонденсации фенолов с альдегидами проходит как в кислой, так и в щелочной среде с образованием разных по строению продуктов.

Наиболее распространенными являются ФФС, полученные из фенола и формальдегида. Условия их образования и отверждения (превращения в неплавкое и нерастворимое состояние) определяются двумя основными факторами: молярным соотношением исходных компонентов и кислотностью реакционной среды.

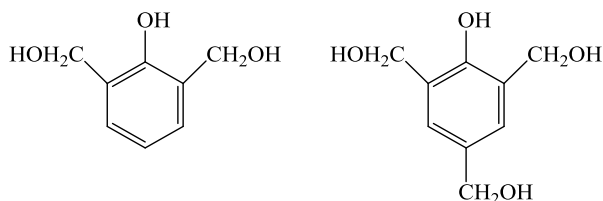
• *Молярное соотношение фенола и формальдегида.* Этим фактором в первую очередь определяется строение начальных продуктов реакции конденсации. Так, при соотношении фенол : формальдегид = 1 : 1 в начале реакции образуются главным образом о- и п-моногидроксibenзиловые спирты, преимущественно о-гидроксibenзиловый спирт (салигенин):



Моногидроксibenзиловые спирты, имеющие одну метилольную группу, способны вступать во взаимодействие между собой и с фенолом. В первом случае образуются термопластичные смолы линейного строения, а во втором – изомерные дигидроксидифенилметаны:



При мольном соотношении формальдегид : фенол = 2:1 и выше вначале образуются многоатомные метилолфенолы (фенолоспирты), из которых при дальнейшем нагревании получают неплавкие и нерастворимые смолы:



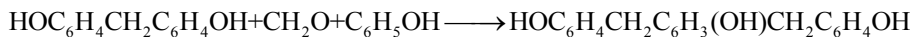
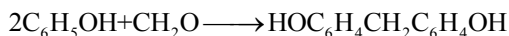
• *Кислотность среды.* Этот фактор оказывает существенное влияние на ход процесса. В кислой среде ($\text{pH} < 7$) образующиеся из фенола и формальдегида фенолоспирты неустойчивы и быстро конденсируются друг с другом или с фенолом (особенно при нагревании), образуя термопластичные смолы. В щелочной среде ($\text{pH} > 7$) фенолоспирты устойчивы, дальнейшая их конденсация происходит лишь при нагревании или при добавлении кислых катализаторов.

При различных соотношениях фенола и формальдегида в щелочной среде образуются только термореактивные смолы, причем в случае недостатка альдегида часть фенола остается растворенной в смоле (в виде так называемого свободного фенола).

Новолачные смолы. Новолачные смолы (НС) получают конденсацией формальдегида с три- и с дифункциональными фенолами в присутствии кислого катализатора. Трифункциональные фенолы необходимо брать в избытке: мольное соотношение фенол : формальдегид составляет 6:5 или 7:6. Уменьшение избытка фенола приводит к

образованию резольной смолы даже в кислой среде, а увеличение его снижает молекулярную массу смолы.

Образование НС протекает через дигидроксидифенилметаны, из которых при дальнейшей реакции с формальдегидом и фенолом получается смола:

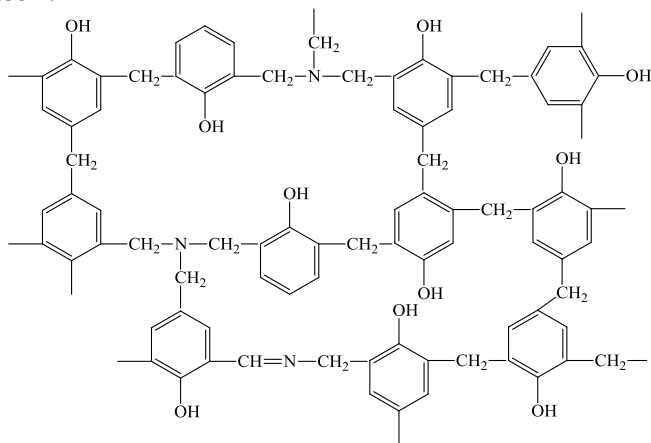


Смолы состоят из разветвленных молекул различной длины, получаемых конденсацией в орто- и паразамещениях к гидроксигруппе фенольного ядра.

В зависимости от условий получения НС различаются по фракционному составу, размеру молекул и их разветвленности, а следовательно, по температуре плавления, содержанию свободного фенола, растворимости и вязкости растворов. Цвет смолы зависит от чистоты сырья и от применяемого катализатора. Минеральные кислоты (соляная и серная) вызывают потемнение смол, тогда как при использовании органических кислот (щавелевая) получают светлые продукты.

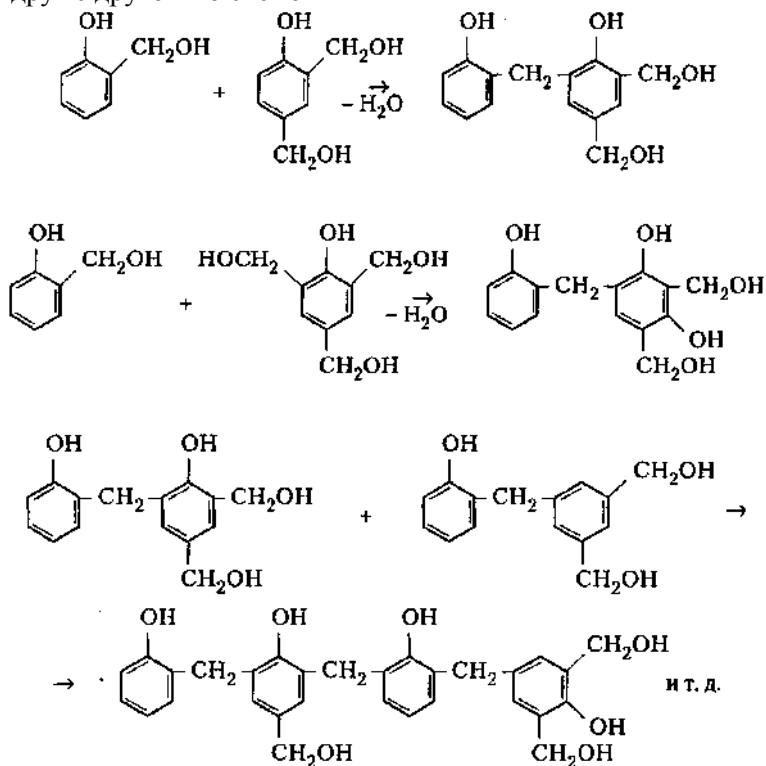
Наличие свободных реактивных центров в НС (в орто- и паразамещениях к гидроксигруппе фенольного ядра) определяет способность этих смол переходить в неплавкое и нерастворимое состояние при обработке формальдегидом или гексаметиленetetрамин (ГМТА).

Строение отвержденных НС может быть представлено следующим образом:

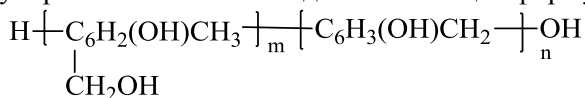


Резольные смолы. Резольные смолы (РС) получают при конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии оснований. Обычно при мольном отношении фенол : формальдегид = 6 : 7 на 1 моль прореагировавшего фенола приходится до 1,5 моль формальдегида. Образуются моно-, ди- и триметилолфенолы, и часть фенола остается непрореагировавшей. На количество присоединенного формальдегида большое влияние оказывает катализатор: в присутствии сильных оснований (NaOH, KOH) в реакцию вступает больше формальдегида, чем в присутствии аммиака.

При низких температурах (20–70 °С) в щелочной среде образовавшиеся фенолоспирты не вступают в дальнейшую реакцию конденсации, но при температурах выше 70 °С фенолоспирты взаимодействуют друг с другом по схеме



Резольная смола – смесь линейных и разветвленных олигомеров с молекулярной массой от 400 до 1000. Общая формула РС



где $n+m = 4-10$; $n = 2-5$.

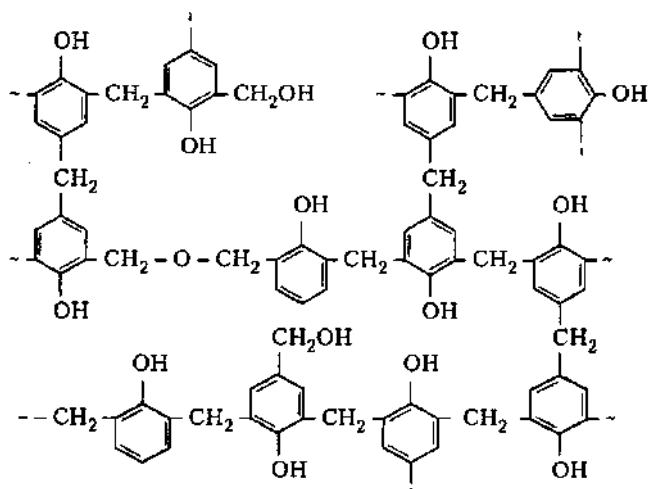
В РС, полученной в присутствии едкого натра или едкого кали, имеется некоторое количество простых эфирных связей $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, и при нагревании ее выделяется формальдегид.

В случае применения аммиака простые эфирные связи не возникают, и при нагревании смолы до 200 °С формальдегид не выделяется. Нагревание способствует постепенному переходу РС сначала в резитол, а затем в резит.

Стадия А (резол) – смола жидкая (содержит воду) или твердая (не содержит воды), растворяется в спирте, ацетоне и водных растворах щелочей; при нагревании переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

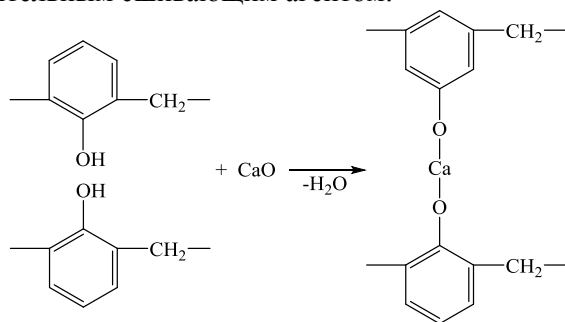
Стадия В (резитол) – смола твердая и хрупкая на холоде, но эластичная, способная растягиваться в длинные нити при 120–125 °С; лишь частично растворяется в спирте и ацетоне. Это свидетельствует о низкой концентрации поперечных связей. При 135 °С образуется больше поперечных связей. При длительном нагревании резитол переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. При 170 °С образуется продукт с высокой концентрацией поперечных связей в виде метиленовых мостиков. Все ранее возникшие эфирные связи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ разрушаются и также переходят в метиленовые мостики.

Стадия С (резит) – смола представляет собой твердый и хрупкий, неплавкий и нерастворимый продукт. Низкомолекулярные, растворимые фракции в ней отсутствуют или имеются в относительно небольших количествах. Строение резита можно представить следующим образом:



В отвержденной резольной смоле остается часть свободных метилольных групп, которые при дополнительном нагревании при высокой температуре реагируют друг с другом.

Отверждение – поликонденсационный процесс, сопровождающийся выделением побочных продуктов реакции (воды, формальдегида). Протекание таких реакций обуславливает меньшую скорость отверждения по сравнению с НС. Чтобы повысить скорость отверждения РС, необходимо добавлять некоторые вещества: гексаметиленetetрамин, окислы кальция и магния, минеральные кислоты, сульфокислоты и др. Предполагают, что в процессе горячего прессования они связывают гидроксильные группы фенольных ядер и являются, таким образом, дополнительным сшивающим агентом:



Таким образом, НС получают при $\text{pH} < 7$ при взаимодействии бифункциональных фенолов с формальдегидом или трифункциональных фенолов с формальдегидом в условиях недостатка последнего. РС

образуется при $pH > 7$ в результате взаимодействия трифункциональных фенолов с формальдегидом, а также при $pH < 7$ из трифункциональных фенолов и формальдегида в условиях избытка последнего. НС превращается в резольную при обработке формальдегидом (в случае получения НС на основе трифункциональных фенолов), а РС – в новолачную при обработке фенолом в кислой среде.

Производство новолачных смол. ФФС новолачного типа получают как периодическим, так и непрерывным методом. Сырьем служат формальдегид и фенол, причем последний используется также в смеси с другими фенолами или анилином, катализатором – соляная или щавелевая кислота. Исходное сырье, рецептура и технология многочисленных марок смол, выпускаемых промышленностью, различны, но определенные общие закономерности проведения процесса имеются. Типовые рецептуры для получения НС и РС, представлены ниже, мас. ч.:

	НС	РС
Фенол (или фенольное сырье)	100	100
Формальдегид	24–30	37–40
Соляная (или щавелевая) кислота	0,3–0,5 (2,0–3,0)	–
Аммиак, 25 %-ный водный раствор или NaOH, или Ba(OH) ₂	–	1,5–6,0 (1,0–2,0)

• **Периодический метод производства новолачных смол.** Технологический процесс получения твердой НС периодическим методом состоит из следующих стадий: подготовка, загрузка и конденсация сырья, сушка смолы, ее слив, охлаждение и измельчение (рис. 15).

По периодической (одноаппаратной) схеме основные стадии процесса – конденсацию компонентов и сушку смолы – проводят в одном реакторе. Контроль процесса осуществляют по температуре и кислотности реакционной смеси на стадии конденсации, по температуре и давлению в реакторе – на стадии сушки смолы.

Формалин и фенол из емкостей 1, 2 цехового отделения подготовки сырья насосами подают в весовые мерники 3, 4, из которых самотеком через сетчатый фильтр 6 они поступают в конденсационно-сушильный реактор 7 объемом 5–10 м³, изготовленный из нержавеющей стали или биметаллов. Реактор снабжен мешалкой якорного типа, рубашкой для обогрева и охлаждения и рубчатый холодильник 8.

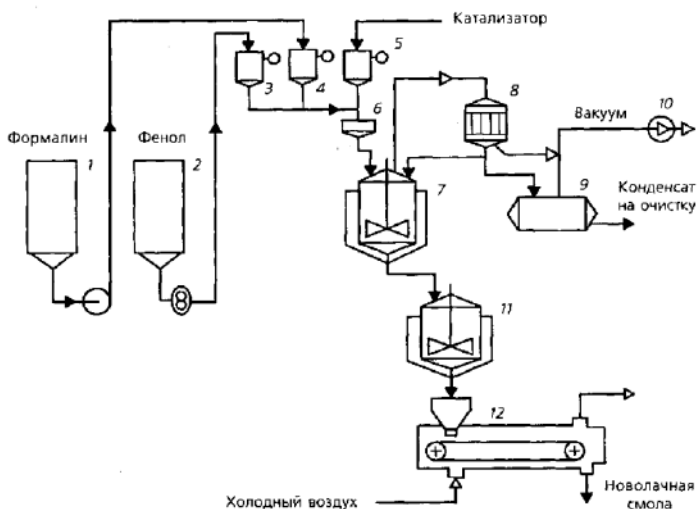


Рис. 15. Схема производства новолачных смол периодическим методом: 1 – емкость-хранилище формалина; 2 – емкость-хранилище фенола; 3, 4, 5 – мерники-дозаторы; 6 – фильтр; 7 – реактор; 8 – холодильник; 9 – сборник конденсата; 10 – вакуум-насос; 11 – промежуточная емкость для смолы; 12 – гранулятор

В период поликонденсации сырья холодильник работает в замкнутом цикле (как обратный): пары воды, формалина и фенола в нем конденсируются и возвращаются обратно в реактор. В период сушки смолы все летучие вещества после охлаждения в холодильнике конденсируются и собираются в сборнике 9

При перемешивании реакционной смеси мешалкой в реактор 7 из мерника 5 поступает концентрированная соляная кислота до достижения рН смеси 1,6–2,3 в зависимости от марки смолы. Обычно сначала загружают только часть кислоты, требующейся по рецептуре. При использовании в качестве катализатора щавелевой кислоты ее в виде водного раствора через мерник-дозатор 5 подают в реактор. Температуру в реакторе к этому времени поднимают до 40 °С и подают воду в холодильник 8, включаемый как обратный. Поликонденсацию проводят при кипении смеси (98–100 °С) и перемешивании ее мешалкой (0,5 об/с) в течение 1,5–2 ч в зависимости от марки смолы. Периодически для поддержания необходимой скорости реакции в реак-

тор загружают порциями оставшуюся часть кислоты. Об окончании поликонденсации судят по вязкости смолы.

Для сушки смолы, содержащей до 20 % воды, около 10 % фенола и до 3 % формальдегида, холодильник 8 переключают на прямой и постепенно, во избежание сильного вспенивания, создают вакуум 0,03–0,04 МПа. В рубашку аппарата подают пар давлением 1–2 МПа. После отгонки основного количества летучих продуктов и надсмольной воды, собираемой в сборнике 9, температура смолы начинает повышаться. Процесс сушки ведут при 100–130 °С до достижения определенной температуры каплепадения, характерной для каждой марки смолы.

Надсмольная вода (650 кг на 1 т смолы), содержащая около 3 % фенола и 2,5 % формальдегида, из сборника 9 подается на обесфеноливание, а смола из реактора 7 сливается в промежуточную емкость 11, где поддерживается температура 90–130 °С, и затем подается в гранулятор 12, а после грануляции охлаждается воздухом и поступает на склад.

Общий цикл производства НС, составляющий 4–8 ч, определяется видом сырья, свойствами конечного продукта и используемым оборудованием.

Периодический метод производства обеспечивает получение НС широкого марочного ассортимента. Непрерывный метод создает условия для стабильного крупнотоннажного производства смол узкого марочного ассортимента.

Непрерывный метод производства новолачных смол. НС непрерывным методом (рис. 16) получают в аппаратах идеального смешения, например в четырехсекционной колонне.

В смеситель 3 с помощью дозировочных насосов подают расплавленный фенол, формалин и часть катализатора – соляной кислоты (остальная часть соляной кислоты подается непосредственно в каждую секцию колонны 1), и затем смесь поступает в первую секцию колонны 1. Паровые пространства всех четырех секций колонны сообщаются между собой и соединены с общим обратным холодильником 2.

Поликонденсация проходит при 98–100 °С (температура кипения смеси) и атмосферном давлении. Перемешивание реакционной смеси осуществляется в результате ее кипения и работы мешалки, обогрев – за счет тепла пара, подаваемого в рубашки секций. Через смотровые

фонари наблюдают за ходом реакции. На выходе из последней секции образуется смоловодная эмульсия, которая непрерывно разделяется во

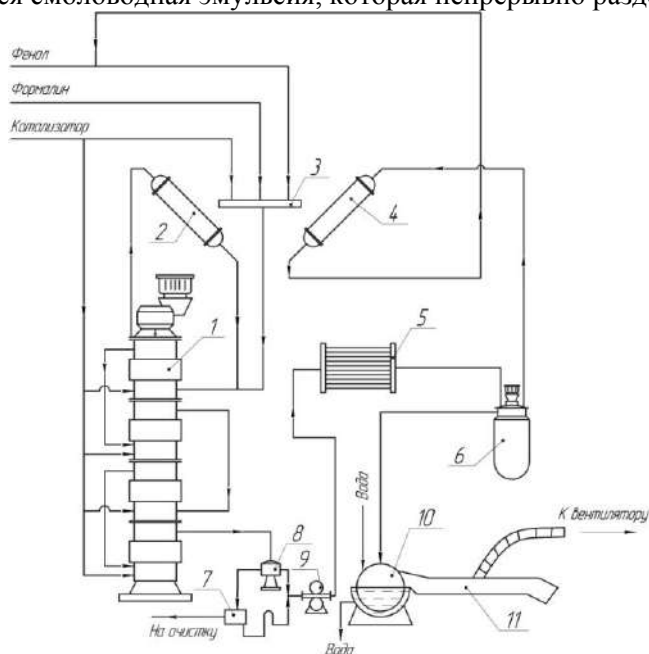


Рис. 16. Схема производства новолачных смол непрерывным методом: 1 – колонна; 2, 4 – холодильники; 3 – смеситель; 5 – сушильный аппарат; 6 – смолоприемник; 7 – отстойник; 8 – флорентийский сосуд; 9 – насос; 10 – охлаждающий барабан; 11 – транспортер

флорентийском сосуде 8 (где возможно разделение смолы и воды с помощью сепаратора). Надсмольная вода после дополнительного отстаивания в отстойнике 7 направляется на очистку от содержащихся в ней фенола, формальдегида и кислоты, а жидкая смола с помощью шестеренчатого насоса 9 подается в трубчатый сушильный аппарат 5. Сушильный аппарат представляет собой трубчатый теплообменник, по трубам которого проходит смола, нагреваемая до 140–160 °С паром, а в межтрубное пространство поступает под давлением до 2,5 МПа.

В целях интенсификации процесса сушка проводится в тонком слое. Подаваемая на сушку смола при перемещении по трубам нагревается до температуры кипения воды. По достижении критического значения скорости паров смола начинает перемещаться по трубам в

виде тонкого кольцевого слоя. Из сушильного аппарата смола и пары летучих веществ попадают в смолоприемник 6, в котором смола отделяется от паров летучих веществ. Смолоприемник служит также для непрерывной стандартизации смолы. Пары летучих веществ из смолоприемника поступают в холодильник 4. Образовавшийся дистиллят, так называемая фенольная вода, содержит до 20 % фенола и возвращается на стадию поликонденсации в качестве фенольного сырья.

Расплавленная смола из смолоприемника 6 непрерывно подается на барабан 10, на котором с помощью специального устройства распределяется равномерным слоем. При вращении барабана смола попадает под струю воды, подаваемую из оросителя. Внутренняя поверхность барабана также охлаждается водой. Окончательное охлаждение смолы происходит на транспортере 11. Вода, попавшая на поверхность смолы, при этом испаряется. Сходящая с транспортера измельченная смола (кусочки толщиной 1–2 мм и шириной 0,5–5 мм) упаковывается в мешки или с помощью пневмотранспорта направляется на последующую переработку (смешение с уротропином, другими смолами и полимерами, эпоксидирование и т.п.).

Твердые резольные смолы и их растворы. РС получают из фенолов и формальдегида, взятого в избытке (на 6 моль фенола 7 моль формальдегида). Катализаторами служат щелочи (гидроксиды натрия, бария и аммония). В зависимости от назначения готовят в широком ассортименте твердые и жидкие (эмульсионные) смолы, спиртовые растворы твердых смол и фенолоспирты (начальные продукты конденсации).

Производство РС из-за склонности их к переходу в частично отвержденное состояние отличается большей сложностью, чем производство НС. Для каждой марки смолы характерно строго определенное время процесса поликонденсации. Если этот период удлинить, то повышается вязкость смолы и снижается время ее отверждения. Технологический процесс производства РС периодическим методом аналогичен процессу приготовления НС.

После загрузки в реактор 7 (см. рис. 15) фенола и формалина из весовых мерников 2 и 6, а также 25 %-ной аммиачной воды из специального мерника смесь нагревается до 70–75 °С паром под давлением 0,1–0,15 МПа при перемешивании. Холодильник 8 работает при этом как обратный. За счет тепла реакции температура смеси постепенно поднимается до 98–100 °С, и начинается кипение смеси, которое продолжается 50–70 мин в зависимости от марки смолы. При образовании

РС выделяется гораздо меньше тепла (336 кДж на 1 кг прореагировавшего фенола), чем при образовании НС (588 кДж на 1 кг). Об окончании процесса поликонденсации судят по вязкости и показателю преломления реакционной массы.

Сушка РС проводится в возможно более глубоком вакууме (остаточное давление 0,013 МПа), чтобы снизить температуру смолы в период интенсивного испарения воды. Вакуум в реакторе создается постепенно для предотвращения вспенивания реакционной массы. В начале сушки образуется очень много пара, и температура смолы с 98 °С быстро снижается до 60–70 °С. Основное количество воды отгоняется при этой температуре, а затем смола светлеет, и ее температура поднимается до 90 °С. Общее время сушки составляет 2,5–3 ч, а весь цикл производства РС – 4–5 ч. Допускается повышение температуры смолы не более чем до 100 °С. Если при этой температуре не прервать сушку (растворением в спирте, быстрым охлаждением при сливе), то смола перейдет в резитольное состояние. Окончание сушки определяют по времени, заданному технологическим режимом, и по температуре каплепадения смолы.

Высушенную смолу быстро сливают слоем не толще 30 мм в специальный вагон-холодильник, который разделен вертикальными перегородками, охлаждаемыми изнутри водой. Во многих случаях, когда не требуется твердая РС, ее готовят в виде 50–60 %-ного спиртового раствора растворением в спирте, подаваемом из мерника. Раствор смолы собирают в сборник.

Свойства и применение фенолоальдегидных смол. Новолачные и резольные ФФС выпускаются в виде кусков неправильной формы, чешуек, крошки или гранул от белого и светло-желтого до темно-коричневого цвета.

• ***Новолачные смолы.*** Плотность НС 1200–1220 кг/м³, молекулярная масса 450–800. НС способны многократно плавиться и вновь отвердевать (при 180 °С не наступает отверждения), хорошо растворяются в спирте и ацетоне, не растворяются в ароматических углеводородах. Температура размягчения и скорость отверждения смолы при хранении изменяются мало.

НС применяют для изготовления пресс-порошков, пресс-материалов с волокнистым и листовым наполнителем (асбестом, линтером и др.), спиртовых лаков и политур, изоляционных твердеющих мастик, наждачных кругов, в качестве цементирующего средства, добавок в другие смолы, пенопластов и др. В этих случаях в них вводит-

ся уротропин в количестве 4–15 %, который является отвердителем смол при нагревании до 150–180 °С.

Резольные смолы. Фенолоформальдегидные РС имеют окраску в зависимости от применяемого катализатора: с аммиачной водой смолы приобретают желтый цвет, с едкими щелочами – красноватый, а с гидроокисью бария – светло-желтый. Плотность твердых смол 1250–1270 кг/м³.

В отличие от новолачных РС содержат большее количество свободного фенола, что приводит к снижению их температуры каплепадения; при хранении на холоде они постепенно переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, а при нагревании быстро отверждаются. Быстрое отверждение РС на холоде происходит в кислой среде, например при добавлении бензол- или толуолсульфокислоты.

В зависимости от метода получения и исходных продуктов РС сильно различаются, в то время как НС разных марок имеют сходные свойства. В отвержденном состоянии РС обладают более высокими водостойкостью, химической стойкостью и диэлектрическими показателями, чем НС, отвержденные уротропином.

РС применяются для производства слоистых пластиков, электроизоляционных пресс-порошков, ударопрочных материалов (волоконит и др.), тормозных (с асбестовым наполнителем) и профилированных материалов (трубки, уголки и др.), а также для изготовления специальных формовочных масс (фаолит), замазок, клеев (совмещением с поливинилбутиралем и эпоксидными смолами).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 1 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ

Цель работы: получить полиметилметакрилат в массе и провести его анализ.

Реактивы и оборудование: метилметакрилат; азобисизобутиронитрил или перекись бензоила; круглодонная колба объемом 50 мл; воздушный холодильник; термошкаф; мензурка; термостат; термометр; пластины из силикатного стекла.

Ход работы

Полимеризацию метилметакрилата в массе проводят на установке, изображенной на рис. 17.

На хорошо очищенную поверхность стеклянной пластинки размером 5×5 помещают по углам четыре прокладки из оргстекла (резины) толщиной 2–4 мм и накрывают сверху другой пластиной такого же размера. Затем торцы пластинок проклеивают тремя-четырьмя слоями кальки, промазанной клеем. Изготовленную стеклянную форму высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 50 °С

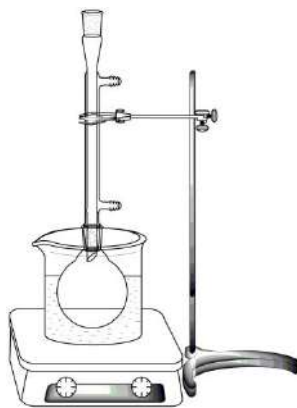


Рис. 17. Установка термостатирования радикальной формполимеризации

В круглодонную колбу, снабженную воздушным холодильником, помещают 8 мл метилметакрилата и крупинку красителя. После растворения последнего в колбу засыпают инициатор – 0,075 г азобисизобутиронитрила. Колбу помещают в водяную баню и нагревают при 70–80 °С до сиропообразного состояния. После охлаждения сироп

заливают в форму, заклеивают верхнее отверстие калькой и ставят в термощкаф. Полимеризацию проводят при 50–60 °С до образования твердых прозрачных образцов органического стекла.

После окончания полимеризации форму размачивают в горячей воде при 60–70 °С и извлекают образец.

Выход полимера x (%) определяют по формуле

$$\omega = \frac{m_n}{m_m} \cdot 100\%,$$

где m_n – масса полученного полимера, г; m_m – масса мономера, пошедшего на приготовление полимера, г.

Задание:

1. Определить выход полимера.
2. Определить степень чистоты метилметакрилата.
3. Провести анализ полимера на содержание в нем остаточного мономера.
4. Написать механизм протекания реакции (по стадиям).
5. Составить материальный баланс процесса получения полиметилметакрилата.

Лабораторная работа 2 **ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ** **МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Цель работы: получить полиметилметакрилат методом эмульсионной полимеризации и провести его анализ.

Реактивы и оборудование: метилметакрилат; персульфат калия или персульфат аммония; соляная кислота (уд. вес 1,19); стаканчик на 100 мл; трехгорлая колба; мешалка с моторчиком; обратный холодильник; термометр; плоскодонная колба с пробкой; колба Бунзена с воронкой Бюхнера; мензурки; чашка Петри; вакуумный термощкаф.

Ход работы

Эмульсионную полимеризацию метилметакрилата проводят на установке, изображенной на рис. 18.

0,4 г персульфата калия (или персульфата аммония) растворяют в 50 мл воды и помещают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, термометром. Затем в раствор добавляют 10 мл ММА, включают мешалку и нагревают на водяной бане при 80 °С. Процесс полимеризации ММА проводят в течение 1,5–2 ч. По окончании реакции осуществляют процесс коагуляции. Для этого в колбу добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты.

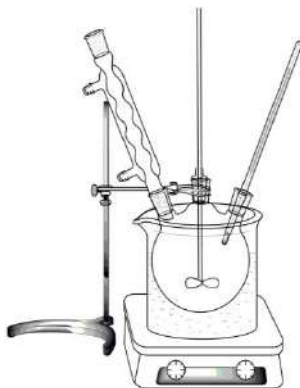


Рис. 18. Установка для термостатирования процесса радикальной полимеризации в эмульсии

Процесс коагуляции протекает при непрерывном нагревании и перемешивании. Полученный полимер отфильтровывают на колбе Бунзена с воронкой Бюхнера, промывают водой (объемом примерно 50 мл) до нейтральной реакции промывных вод и сушат в термощкафу при 50–60 °С до постоянного веса. Маточный раствор сливают в колбу для дальнейшего исследования.

Задание:

1. Определить выход полимера.
2. Определить степень чистоты метилметакрилата.
3. Провести анализ полимера на содержание в нем остаточного мономера.
4. Провести анализ маточного раствора на содержание в нем метилметакрилата.
5. Написать механизм протекания реакции (по стадиям).
6. Составить материальный баланс процесса получения полиметилметакрилата.

Лабораторная работа 3 СУСПЕНЗИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

Цель работы: получить полибутилметакрилат методом суспензионной полимеризации и провести его анализ.

Реактивы и оборудование: бутилметакрилат; перекись бензоила; поливиниловый спирт; пробирка с тубусом, мешалкой и обратным холодильником; стаканчик объемом 50 мл; термометр; водяная баня; колба Бунзена с воронкой Бюхнера; плоскодонная колба с пробкой; вакуумный термощкаф.

Ход работы

Суспензионную полимеризацию бутилметакрилата проводят на установке, изображенной на рис. 19.

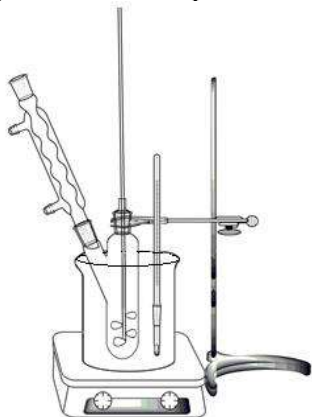


Рис. 19. Установка для получения полиметилметакрилата в суспензии

В стаканчике растворяют 0,35 г перекиси бензоила в 5 г бутилметакрилата (рассчитать объем мономера по его плотности.) В пробирку с тубусом, снабженную мешалкой и обратным холодильником, которая термостатируется на водяной бане при температуре 80 °С, загружают 30 мл заранее приготовленного 1,5 %-ного водного раствора поливинилового спирта, а затем раствор инициатора в мономере. Включают мешалку. Синтез ведут при постоянной температуре в течение 1,5-2 ч при интенсивном равномерном перемешивании, чтобы не произошло налипания полимера на мешалку.

В ходе реакции можно наблюдать, что плотность образующегося полибутилметакрилата становится больше плотности среды (при остановке мешалки гранулы оседают на дно). По окончании полимеризации мешалку останавливают, реакцию массу из пробирки с тубусом отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывая дистиллированной водой (объемом примерно 50 мл). Промытые гранулы помещают на чашки Петри и сушат сначала на воздухе, а затем в вакуум-термощкафу при 50 °С до постоянной массы. Маточный раствор сливают в колбу для дальнейшего анализа.

Задание:

1. Определить выход полимера.
2. Определить степень чистоты бутилметакрилата.

3. Провести анализ полимера на содержание в нем остаточного мономера.
4. Провести анализ маточного раствора на содержание в нем бутилметакрилата.
5. Написать уравнение реакции (по стадиям).
6. Составить материальный баланс процесса получения полибутилметакрилата.

Лабораторная работа 4 **ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА** **И ГЛИЦЕРИНА**

Цель работы: получить полиэфир путем поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина и провести его анализ.

Реактивы и оборудование: фталевый ангидрид; глицерин безводный; ацетон; 0,5 н водный раствор щелочи (KOH); индикатор фенолфталеин; фарфоровый стакан; стеклянная воронка; баня со сплавом Вуда; тигель; контактный термометр; коническая колба с толстыми стенками.

Ход работы

Поликонденсацию фталевого ангидрида и глицерина проводят на установке, изображенной на рис. 20.

5,5 г фталевого ангидрида и 5,3 г безводного глицерина (объем пересчитать по плотности глицерина) помещают в фарфоровый стакан, который плотно прикрывают опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь быстро нагревают в бане со сплавом Вуда до 180 °С и поддерживают эту температуру в течение всего синтеза. По истечении времени образовавшуюся вязкую жидкость в горячем состоянии выливают в предварительно взвешенную алюминиевую форму.

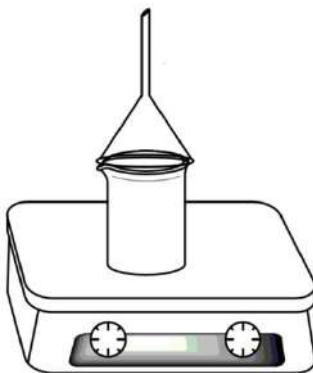


Рис. 20. Установка для поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина

С целью изучения кинетики процесса поликонденсации в предварительно взвешенный небольшой тигелек отбирают стеклянной палочкой пробу расплава реакционной массы (0,3–0,5 г) и определяют кислотное число. Первую пробу отбирают сразу же после расплавления фталевого ангидрида, следующие – через каждые 20 мин. Всего отбирают 5 проб. Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках воронки. Перед отбором пробы его очищают в реакционный сосуд и тщательно смешивают с массой. Пробу растворяют в 20 мл ацетона и титруют 0,5 н КОН в присутствии индикатора фенолфталеина (2–3 капли) до появления розовой окраски.

Задание:

1. Определить выход полимера.
2. Определить теоретическое и практическое кислотное число фталевого ангидрида и степень его чистоты.
3. Построить кривую изменения кислотного числа и молекулярной массы во времени.
4. Написать уравнение реакции.
5. Составить материальный баланс процесса получения полиэфира.

Лабораторная работа 5 **ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ** **И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Цель работы: получить полиэтиленадипинат путем поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля и провести его анализ.

Реактивы и оборудование: адипиновая кислота; этиленгликоль; ацетон; 0,5 н спиртовой раствор щелочи (КОН); индикатор фенолфталеин; трехгорлая колба; ловушка Дина и Старка; холодильник Либиха; тигель маленький; коническая колба с толстыми стенками.

Ход работы

Поликонденсацию адипиновой кислоты и этиленгликоля проводят на установке, изображенной на рис. 21.

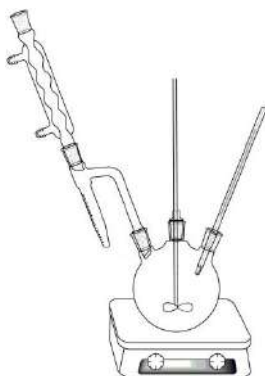


Рис. 21. Установка для поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля

7,3 г адипиновой кислоты и 3,1 г этиленгликоля (объем рассчитывать по плотности) помещают в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и ловушкой Дина и Старка для улавливания выделяющейся воды. Реакцию проводят при температуре реакционной массы 175–185 °С. Однако термометр не помещен в реакционную массу и показывает температуру на 20 °С ниже температуры расплава, поэтому показания термометра должны быть 155–165 °С.

С целью изучения кинетики процесса поликонденсации в предварительно взвешенный небольшой тигелек отбирают стеклянной палочкой пробу расплава реакционной массы (0,3–0,5 г) и определяют кислотное число. Первую пробу продукта отбирают сразу же после расплавления адипиновой кислоты, последующие – через каждые 20 мин. Всего отбирают 5 проб. Взятые пробы реакционной массы растворяют в 20 мл ацетона, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют 0,5 н раствором КОН до появления розовой окраски.

Скорость процесса определяют также и по количеству выделившейся воды. Для этого ловушку Дина и Старка градуируют с точностью до 1 мм (с помощью миллиметровой бумаги), через указанные промежутки времени отмечают уровень выделившейся воды, количество которой измеряют после окончания процесса поликонденсации.

По истечении времени образовавшуюся вязкую жидкость в горячем состоянии выливают в предварительно взвешенную алюминиевую форму, где она при остывании превращается в смолообразную массу.

Задание:

1. Определить выход полимера.
2. Определить теоретическое и практическое кислотное число адипиновой кислоты и степень ее чистоты.
3. Построить кривую изменения кислотного числа и молекулярной массы во времени.

4. Замерить количество выделившейся воды в ловушке.
5. Написать уравнение реакции.
6. Составить материальный баланс процесса получения полиэтиленадипината.

Лабораторная работа 6

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ НОВОЛАЧНОГО ТИПА

Цель работы: получить фенолформальдегидную смолу путем поликонденсации фенола и формальдегида и провести ее анализ.

Реактивы и оборудование: фенол; формалин технический; соляная кислота (1н раствор); колба круглодонная емкостью 100мл; холодильник Либиха; термометр; термостат; алюминиевые формы.

Ход работы

Получение фенолформальдегидной смолы новолачного типа путем поликонденсации фенола и формальдегида проводят на установке, изображенной на рис.18.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и термометром, загружают 4,7 г фенола, помещают в термостат. После расплавления фенола загружается расчетное количество формальдегида (мольное соотношение фенол : формальдегид 7 : 6). Например, 36 % формалина берут в объеме 5,8 мл и катализатора – соляную кислоту (1н раствор) – в количестве 3 мл. Содержимое колбы перемешивается. Помещают колбу с обратным холодильником в термостат при 80 °С. Через некоторое время смесь помутнеет, а затем начнет расслаиваться. С момента помутнения смесь продолжают держать в термостате около 30 мин. После этого сливают верхний слой (надсмольную воду) в колбу для дальнейшего анализа. Нижний слой горячей смолы выливают в предварительно взвешенную алюминиевую форму, где она при остывании превращается в смолообразную массу.

Полученный новолак представляет собой твердую прозрачную термопластичную смолу от светло-желтого до красного цвета с молекулярной массой 300–600. Он нерастворим в воде, но легко растворим в спиртах, ацетоне, щелочах.

Задание:

1. Рассчитать количество формальдегида, необходимое для проведения реакции.
2. Определить выход полимера.
3. Определить степень чистоты фенола и формальдегида.
4. Определить содержание формальдегида и фенола в надсмольной воде.
5. Написать уравнение реакции.
6. Составить материальный баланс процесса получения ФФС.

Лабораторная работа 7 **ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ** **РЕЗОЛЬНОГО ТИПА**

Цель работы: получить фенолформальдегидную смолу путем поликонденсации фенола и формальдегида и провести ее анализ.

Реактивы и оборудование: фенол; формалин технический; 30 %-ный раствор аммиака; колба круглодонная емкостью 100 мл; холодильник Либиха; термометр; термостат; алюминиевые формы.

Ход работы

Получение фенолформальдегидной смолы резольного типа проводят на установке, изображенной на рис.18.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и термометром, загружают 4,7 г фенола, помещают в термостат. После расплавления фенола загружается расчетное количество формальдегида (мольное соотношение фенол : формальдегид 7 : 6). Например, 36 %-ного формалина берут в объеме 5,8 мл, и катализатора – аммиака (30 %-ный раствор) – в количестве 0,6 мл. Содержимое колбы перемешивается. Помещают колбу с обратным холодильником в термостат при 80 °С. Через некоторое время смесь помутнеет, а затем начнет расслаиваться. С момента помутнения смесь продолжают держать в термостате около 30 мин. После этого сливают верхний слой (надсмольную воду) в колбу для дальнейшего анализа. Нижний слой горячей смолы выливают в предварительно взвешенную алюминиевую форму.

Полученная масса представляет собой резольную термореактивную смолу от желтого до красноватого цвета.

Задание:

1. Рассчитать количество формальдегида, необходимого для проведения реакции.
2. Определить выход полимера.
7. Определить степень чистоты фенола и формальдегида.
3. Определить содержание формальдегида и фенола в над-смольной воде.
4. Написать уравнение реакции.
5. Составить материальный баланс процесса получения ФФС.

Вопросы для самоконтроля

1. Основные стадии реакции радикальной полимеризации.
2. Факторы, влияющие на процесс радикальной полимеризации.
3. Мономеры и катализаторы катионной полимеризации.
4. Мономеры и катализаторы анионной полимеризации.
5. Общая схема анионной полимеризации.
6. Координационно-ионная полимеризация. Её особенности.
7. Катализаторы координационно-ионной полимеризации.
8. Способы проведения полимеризации. Достоинства и недостатки.
9. Поликонденсация. Классификация.
10. Побочные реакции при проведении поликонденсации.
11. Способы проведения поликонденсации. Достоинства и недостатки.
12. Основные способы получения ПЭНД и ПЭВД.
13. Производство ПЭВД в трубчатом реакторе, основные стадии в соответствии с принципиальной технологической схемой. Достоинства и недостатки процесса.
14. Производство ПЭВД в автоклаве с мешалкой, основные стадии. Достоинства и недостатки процесса.
15. Производство изотактического полипропилена, основные стадии технологического процесса.
16. Свойства, переработка и применение ПЭНД и ПЭВД.
17. Свойства, переработка и применение полипропилена.
18. Проведение полимеризации стирола в массе. Описание технологической схемы производства в каскаде реакторов.
19. Эмульсионная полимеризация стирола. Описание технологии производства периодическим способом.
20. Производство суспензионного полистирола. Основные стадии процесса.
21. Блочно-суспензионный способ полимеризации стирола. Описание технологии производства полистирольных пластиков для вспенивания.
22. Свойства полистирола и основные области применения. Сополимеры стирола с ММА, акрилонитрилом, α -метилстиролом и др. мономерами.
23. Свойства полистирола и области применения.
24. Свойства ударопрочных полистирольных пластиков и области применения.

25. Блочный способ производства ПВХ, основные стадии процесса.
26. Производство ПВХ в эмульсии по непрерывной схеме.
27. Производство ПВХ в суспензии, основные стадии процесса.
28. Производство полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата в суспензии.
29. Производство эмульсионных полиакрилатов и полиметилакрилатов.
30. Производство оргстекла.
31. Технология производства сложных полиэфиров. Производство полиэтилентерефталата.
32. Свойства и применение ПЭТФ.
33. Основные промышленные способы получения поликарбоната.
34. Схема производства поликарбоната периодическим методом.
35. Схема производства поликарбоната непрерывным методом.
36. Свойства и применение поликарбоната.
37. Закономерности взаимодействия фенолов и альдегидов в кислотной и щелочной средах. Новолачные и резольные ФФС, особенности отверждения.
38. Производство новолачных ФФС периодическим и непрерывным методами. Свойства и применение новолачных ФФС.
39. Производство резольных ФФС. Свойства и применение резольных ФФС.
40. Получение, отверждение, структура и свойства эпоксидных полимеров.
41. Схема производства жидких эпоксидных смол периодическим методом.
42. Схема производства жидких эпоксидных смол непрерывным методом.
43. Свойства и применение эпоксидных смол

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабораторные работы по технологии пластических масс: методические указания к лабораторному практикуму / сост. Н.И. Аввакумова, А.Е. Заикин. – Казань: Изд-во КХТИ, 1991. – 28 с.
2. Григорьев, А.П. Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс / А.П. Григорьев, О.Я. Фролова. – М.: Высшая школа, 1971. – 232 с.
3. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
4. Куренков, В.Ф. Химия и физика высокомолекулярных соединений / В.Ф. Куренков. – Казань: ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие», 2009. – 292 с.
5. Сутягин, В. М. Химия и физика полимеров / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
6. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров / Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев. – СПб.: Изд-во «Лань», 2012. – 224 с.
7. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер – М.: Научный мир, 2007. – 576 с
8. Физикохимия полимеров / А. М. Кочнев, [и др.]. – Казань: ФЭН, 2003. – 368 с.
9. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.-Н. Новгород: Изд-во Нижегород. гос. унта, 2003. – 368 с.
10. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: КолосС, 2008 – 395 с.
11. Примеры и задачи по дисциплине «Основы проектирования производств полимеров» / сост. А. Е. Заикин. – Казань изд-во КГТУ, 2000. – 32 с.
12. Технология полимерных материалов / В. К. Крыжановский. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2011. – 536 с.
13. Технология пластических масс / под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1985 – 560 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Характеристики веществ, используемых в лабораторных работах

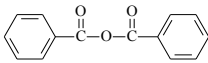
Метилметакрилат ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$) (ГОСТ 16505-70) – молекулярная масса 100,11 г/моль; плотность 0,936 г/см³; показатель преломления 1,4130; температура плавления -48,0 °С; температура кипения 100,3 °С.

Прозрачная бесцветная жидкость с резким характерным запахом хорошо растворима в большинстве органических растворителей, практически нерастворима в воде. Предельно допустимая концентрация в воздухе составляет 10 мг/м³. Температура воспламенения метилметакрилата 10 °С, он оказывает наркотическое и общее токсическое действие, раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз.

Бутилметакрилат ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_9$) (ГОСТ 16756-71) – молекулярная масса 142,20 г/моль; плотность 0,895 г/см³; температура плавления -76,0 °С; температура кипения 163 °С; температура вспышки 48°С; температура самовоспламенения 289 °С; ПДК 30 мг/м³.

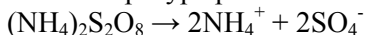
Бесцветная прозрачная жидкость с характерным эфирным запахом, хорошо растворяется в органических растворителях, практически не растворяется в воде.

Поливиниловый спирт ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$)_n – твердый полимер белого цвета без вкуса и запаха. Нетоксичен. Молекулярная масса поливинилового спирта лежит в пределах 5000–1000000. Поливиниловый спирт – водорастворимый полимер, растворяется в горячей воде при температуре 80–100 °С. Поливиниловый спирт применяется в качестве защитного коллоида для эмульгирования мономеров, стабилизации водных дисперсий полимеров, в качестве загустителя водных растворов.

Пероксид бензоила (ГОСТ 14888-68)  – молекулярная масса 242,23 г/моль; температура плавления 106–108 °С (разлагается со вспышкой). Перекись бензоила представляет собой бесцветные ромбические кристаллы без запаха. Перекись бензоила нерастворима в воде, при нагревании растворяется в спирте, углеводородах, простых и сложных эфирах, кетонах и мономерах. Содержит

6,5 % активного кислорода. Промышленность выпускает перекись бензоила в виде 66 %-ной пасты в диметилфталате или с содержанием 25 % воды. Сухая перекись бензоила взрывается при трении и ударах. Горюча, бурно разлагается при температуре плавления. При работе с перекисью бензоила необходимо соблюдать меры предосторожности: взвешивание, очистку, сушку необходимо проводить вдали от нагревательных приборов, избегая трения и ударов. Хранить перекись бензоила нужно в темноте в прохладном месте. При попадании на кожу следует смыть спиртом.

Персульфат аммония – молекулярная масса 228,21 г/моль; плотность 1,9820 г/см³; температура разложения 120 °С. Бесцветные кристаллы в виде призм или белый зернистый порошок. Растворимость в 100 г воды – 58,2 г (0 °С); 74,8 г (15,5 °С). В чистом сухом состоянии сохраняется в течение многих месяцев. В присутствии влаги разлагается с постепенным выделением кислорода, содержащего озон. Отличается сильным окислительным действием. При 120 °С сухой продукт распадается с выделением кислорода и образованием (NH₄)₂S₂O₇, водный раствор разлагается даже при комнатной температуре; при более высокой температуре разлагается быстрее:



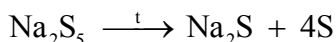
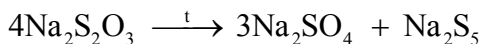
Разложение водных растворов персульфата аммония замедляется при разбавлении, а также при добавлении сульфатов щелочных металлов или алюмокалиевых квасцов. Применяется персульфат аммония для инициирования полимеризации виниловых соединений.

Калий надсернокислый (персульфат калия) (K₂S₂O₈) – белый кристаллический порошок, молекулярная масса 270,32 г/моль; плотность 2,477 г/см³; T_{разл} = 100 °С. Растворим в воде (5,03 % при 20 °С). Персульфат калия предназначен для применения в качестве ускорителя процессов полимеризации и поликонденсации; при получении синтетических каучуков, латексов и пластмасс; для отбеливания различных веществ; в лабораторной практике и др.

Ацетон (диметилкетон) C₃H₆O – бесцветная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой и органическими растворителями. T_{кип} = 56 °С, T_{пл} = -95 °С, T_{всп} = -18 °С, M = 58 г/моль, d₄²⁵ = 0,7899 г/см³. Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом 2,55 – 12,8 %. Наркотик, последовательно поражающий все отделы центральной нервной системы. При вдыхании в течение длительного времени накапливается в организме. Токсический эффект зависит не только от концентрации, но и от времени действия. Адсорбируется неповрежденной

кожей, оказывает общетоксическое действие, раздражает дыхательные пути. ПДК = 200 мг/м³. IV класс опасности. Рекомендуется защита кожи, перчатки, защитные мази и пасты, фильтрующий промышленный противогаз марки «А». При отравлении – чистый воздух, при потере сознания – искусственное дыхание. Хранить в герметично закрытой таре вдали от нагревательных приборов. Не допускать попадания прямых солнечных лучей. Работы производить в хорошо проветриваемом помещении. Беречь от огня. Для тушения горящего ацетона применять только порошковые огнетушители.

Тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃ или Na₂SO₃S) – бесцветные моноклинные кристаллы; молярная масса 248,17 г/моль; растворим в воде (41,2 % при 20 °С, 69,86 % при 80 °С). При нагревании до 220 °С распадается по схеме



Пожаро- и взрывобезопасен. Трудногорюч. При контакте с пламенем образует токсичные газы (оксиды серы и т.п.)

Соляная кислота (хлористо-водородная кислота, HCl) – сильная одноосновная кислота, раствор хлористого водорода в воде. Соляная кислота – это бесцветная жидкость с острым запахом хлористого водорода. Техническая кислота имеет желтовато-зелёный цвет из-за примесей хлора и солей железа. T_{пл.} = -114 °С; T_{кип.} = -85 °С. В случае разлива соляную кислоту смывают с поверхностей пола и оборудования большим количеством воды или щелочного раствора. Тушение пожара производится с помощью распыленной воды и воздушно-механической пены.

Уксусная кислота ледяная – это разновидность органического вещества с формулой CH₃COOH. Ледяной называют ту уксусную кислоту, концентрация которой приближается к 100 %. Безводная (ледяная) уксусная кислота – это бесцветная гигроскопическая жидкость или бесцветные кристаллы с резким неприятным запахом. Молярная масса 60,05 г/моль; плотность 1,0492 г/см³; T_{кип.} = 118,1 °С, T_{пл.} = 16,75 °С. Уксусная кислота ледяная – это опасное химическое соединение. Растворы концентрацией выше 30 % оставляют на открытых участках кожи ожоги различной степени. Уксусная кислота ледяная при попадании на кожу и поверхность слизистых оболочек вызывает развитие коагуляционного некроза тканей. Смертельная доза в организме человека – приблизительно 20 мл. Работа с кислотами такой

концентрации проводится строго при наличии индивидуальных средств защиты, выполненных из инертных к воздействию данной кислоты материалов. Особенно стоит остерегаться паров уксусной кислоты, иметь соответствующие средства защиты органов дыхания и глаз.

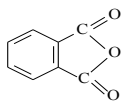
Калия иодид (иодистый калий, KI) – соль, широко используемая в качестве источника иодид-ионов. Бесцветные кристаллы, плотность $3,115 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 686 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость $144,5 \text{ г}$ в $100 \text{ г H}_2\text{O}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и 209 г при $100 \text{ }^\circ\text{C}$. На свету окисляется кислородом воздуха с выделением иода. Получают взаимодействием водных растворов FeI_2 и K_2CO_3 . Применяют для приготовления светочувствительных фотоматериалов и в медицине.

Гидроксиламин солянокислый (гидроксиламин гидрохлорид) – бесцветные игольчатые кристаллы. Реактив хорошо растворим в воде ($45 \text{ } \%$ - при $17 \text{ }^\circ\text{C}$; $66 \text{ } \%$ - при $100 \text{ }^\circ\text{C}$), растворим в абсолютном спирте ($4,4 \text{ } \%$ - при $20 \text{ }^\circ\text{C}$), нерастворим в диэтиловом эфире. Сильный восстановитель, окисляется до N_2O . Гидроксиламин солянокислый ядовит. Хорошо растворим в воде, этаноле и ацетоне, растворим в спирте, метаноле, глицероле, пропиленгликоле; гидроксиламин гидрохлорид нерастворим в холодном эфире. Молекулярная масса $69,49 \text{ г/моль}$; $T_{\text{пл}} = 151 \text{ }^\circ\text{C}$ (с разл.). Гидроксиламин солянокислый (гидрохлорид) используется в качестве восстановителя в неорганических анализах, для титрометрического определения формальдегида, фурфурола, глюкозы, в электроанализе как деполяризатор, в фотографии и др.

Этиленгликоль (1,2-этандиол) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – бесцветная вязкая гигроскопичная жидкость без запаха, сладковатого вкуса; Молекулярная масса $62,07 \text{ г/моль}$; $T_{\text{пл.}} = -12,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 197,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,1088$; $n_D^{20} = 1,4316$. Хорошо растворим в воде, спиртах, кетонах; умеренно - в бензоле, толуоле, диэтиловом эфире, CCl_4 . При растворении этиленгликоля в воде выделяется теплота и происходит уменьшение объема. Водные растворы замерзают при низких температурах. Этиленгликоль токсичен при попадании внутрь, действует на центральную нервную систему и почки; смертельная доза $1,4 \text{ г/кг}$. ПДК в воздухе рабочей зоны 5 мг/м^3 . Этиленгликоль - горючая жидкость. $T_{\text{всп. в открытом тигле}} 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{самовоспл.}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$.

Адипиновая кислота ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) – двухосновная предельная карбоновая кислота представляет собой бесцветные кристаллы, ограниченно растворимые в этаноле, ацетоне, диэтиловом эфире. Молекулярная масса $146,14 \text{ г/моль}$; плотность $1,36 \text{ г/см}^3$; раствори-

мость в воде 1,44 г на 100 г при 15 °С, 5,12 г на 100 г при 40 °С, $T_{\text{пл.}} = 153\text{ °С}$; $T_{\text{кип.}} = 265\text{ °С}$.



Фталевый ангидрид – ангидрид о-фталевой кислоты.

Бесцветные кристаллы, практически нерастворимые в воде, умеренно растворимые в органических растворителях. Молекулярная масса = 141 г/моль; $T_{\text{пл.}} = 130,8\text{ °С}$; $T_{\text{кип.}} = 284,5\text{ °С}$; $d_4^{20} = 1,527$. Фталевый ангидрид токсичен, вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек глаз и носа, способствует заболеванию бронхиальной астмой. ПДК 1 мг/м³; $T_{\text{всп.}} = 152\text{ °С}$; $T_{\text{воспл.}} = 165\text{ °С}$; $T_{\text{самовоспл.}} = 580\text{--}584\text{ °С}$.

Глицерин ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) – бесцветная вязкая жидкость сладкого вкуса, без запаха. Молекулярная масса = 92,1 г/моль; $T_{\text{пл.}} = 17,9\text{ °С}$; $T_{\text{кип.}} = 290\text{ °С}$; $d_4^{24} = 1,260$; $n_D^{20} = 1,4740$. Смешивается в любых соотношениях с водой, этанолом, метанолом, ацетоном; не растворяется в хлороформе и эфире; растворяется в их смесях с этанолом. Поглощает влагу из воздуха (до 40 % по массе). Для глицерина в закрытом тигле $T_{\text{всп.}} = 198\text{ °С}$, в открытом тигле $T_{\text{всп.}} = 193\text{ °С}$, $T_{\text{самовоспл.}} = 362\text{ °С}$.

Фенолфталеин ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) – органическое соединение, получаемое в процессе реакции между фенолом и фталевым ангидридом в присутствии серной кислоты. Используется как химический индикатор (в нейтральных и кислых растворах бесцветен, а в щелочах малинового цвета), а также в производстве красителей. Фенолфталеин представляет собой бесцветные кристаллы без запаха и вкуса, плохо растворимые в воде, но хорошо растворяется в спирте и диэтиловом эфире; $T_{\text{пл.}} = 259\text{--}263\text{ °С}$; молекулярная масса 318,31 г/моль; плотность 1,3 г/см³.

Бромфеноловый синий (бромфенол синий раствор) – почти желтый или светло-красный порошок, растворим в этаноле и разбавленном щелочном растворе, нерастворим в воде и эфире, молекулярная формула $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$, используется как химический индикатор, молекулярная масса 670 г/моль; плотность 0,954 г/мл при 20 °С; $T_{\text{пл.}} = 273\text{ °С}$.

Фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) – бесцветные кристаллы с характерным запахом, розовеющие при хранении; умеренно растворим в воде (6 г на 100 г воды), хорошо – в спирте, эфире, ацетоне. $T_{\text{пл.}} = 40,9\text{ °С}$;

$T_{\text{кип}} = 181,75 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Молекулярная масса 94,11 г/моль; плотность 1,07 г/см³; $T_{\text{всп}} = 79 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (в закрытом тигле), 85 °C (в открытом тигле).

Фенол обладает бактерицидным действием; в медицине (более известен как карболовая кислота) используется в виде разбавленных водных растворов для дезинфекции помещений и предметов больничного обихода. При попадании на кожу фенол вызывает ожог. Даже при воздействии минимальных доз фенола наблюдается чихание, кашель, головная боль, головокружение, бледность, тошнота, упадок сил. Предельно допустимая концентрация 5 мг/м³.

Формалин – водный (обычно 30-40 %) раствор формальдегида, содержащий 4–12 % метилового спирта в качестве стабилизатора; бесцветная жидкость со своеобразным острым запахом. Плотность 1,1109–1,0764 г/см³; $n_D^{18} = 1,3766$ –1,3776 (зависит от содержания метанола). При длительном хранении (особенно на холоде) формалин мутнеет вследствие выпадения белого осадка – параформальдегида. Применяют как источник формальдегида, например, в производстве поливинилформалия; как антисептическое и дезодорирующее средство, например для дезинфекции помещений, одежды, инструментов, обработки рук, спринцевании, для сохранения анатомических препаратов, дубления кожи. Формалин среднетоксичен для человека.

Раствор аммиака в воде (аммиачная вода) – прозрачная жидкость, иногда с желтоватым оттенком. Имеет резкий запах. Вызывает коррозию цветных металлов (цинка, олова и меди) и их сплавов (латуни, бронзы). Черные металлы и чугун устойчивы к воздействию водного аммиака. Резина и алюминий аммиачной водой не повреждаются. Аммиак может улетучиваться из аммиачной воды, чем объясняется потеря азота при перевозке, хранении и внесении. Аммиачная вода используется в химической промышленности для производства азотных удобрений, азотной кислоты, полимеров, соды, взрывчатых веществ, при производстве красителей. В холодильной технике это вещество применяется в качестве хладагента, а при производстве кормов – для их аммонизации. Аммиачная вода в 10 %-ной концентрации известна под названием нашатырный спирт, широко применяющийся в медицине.

Полиэфиры – полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы функциональные группы простых (простые полиэфиры) или сложных (сложные полиэфиры) эфиров. Полиэфиры могут быть насыщенными и ненасыщенными. Свойства полиэфиров очень разнообразны и зависят от химического состава, структуры, молекулярной

массы и наличия двух или более функциональных групп -ОН и -СООН. Как правило, простые полиэфиры эластичнее сложных. Полиэфиры могут вступать в химические реакции по концевым функциональным группам с увеличением молекулярной массы. Ненасыщенные полиэфиры способны «сшиваться» с образованием трёхмерных структур. Сложные полиэфиры гидролизуются под действием кислот и щелочей, простые - значительно устойчивее к гидролизу. Ненасыщенные полиэфиры невысокой молекулярной массы (олигоэфиры) применяют в качестве компонентов клеев, лакокрасочных материалов, для пропитки и т.п. Полиэфиры высокой молекулярной массы используют в производстве пластмасс, плёнок и полиэфирных волокон.

Фенолформальдегидные смолы образуются при реакции между фенолом и формальдегидом в присутствии катализаторов. В зависимости от количества формальдегида, введенного в реакцию, и природы катализатора получают термореактивные или термопластичные смолы. Так, при недостатке формальдегида в присутствии кислого катализатора образуются плавкие термопластичные смолы - новولاки. При использовании щелочных катализаторов и избытка формальдегида получают смолы резольного типа.

Выпускаемые химической промышленностью новولاки представляют собой твердые, термопластичные, прозрачные смолы с температурой каплепадения в пределах 95–115 °С и содержанием свободного фенола от 2 до 9 %. Новولاки плавятся при температуре около 100 °С, образуя жидкую легкоподвижную смолу; при охлаждении они застывают, а при нагревании плавятся вновь.

Для получения прочных технических продуктов, не плавящихся при высоких температурах, в новولاки необходимо ввести дополнительно формальдегид. На практике вместо газообразного формальдегида или его водного раствора (формалина) вводят кристаллическое соединение формальдегида и аммиака – уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Уротропин при нагревании разлагается на формальдегид, аммиак и другие газообразные продукты. Выделяющийся формальдегид придает смоле необходимую техническую прочность.

Определение степени чистоты метилметакрилата (бутилметакрилата) методом бромирования

Реактивы и оборудование: 0,1 н бромид-броматный раствор (5,939 г KBr и 1,666 г KBrO₃ в 1 литре воды); концентрированная соляная кислота ($\rho = 1,19$); 10 %-ный водный раствор иодида калия; 0,1 н раствор тиосульфата натрия; 1 %-ный водный раствор крахмала; конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 250 мл; мерные цилиндры на 10 мл; микропипетка на 0,1 мл; бюретки на 25 мл; капельница для индикатора; пипетка на 2 мл.

Ход анализа

В первую коническую колбу с пришлифованной пробкой дозируют в нее 0,1 мл ММА (БМА). Во вторую колбу с помощью пипетки дозируют 2 мл маточного раствора. Третью колбу используют для проведения контрольного опыта. В каждую из колб вводится по 25 мл 0,1 н бромид-броматного раствора. Затем мерным цилиндром добавляют по 5 мл концентрированной соляной кислоты, колбы закрывают пробкой и оставляют на 20 минут на рассеянном дневном свете. После этого быстро мерным цилиндром добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия, колбу встряхивают и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия. В конце титрования в качестве индикатора добавляют несколько капель раствора крахмала и титруют до исчезновения окраски.

Бромное число (в %) рассчитывают по формуле

$$\text{Б.ч.} = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,00799 \cdot 100}{q}, \quad \%,$$

где q – навеска исследуемого продукта; a – объем 0,1 н тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы; b – объем 0,1 н тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы с навеской, мл, K – поправка к титру 0,1 н тиосульфата натрия; 0,00799 – масса брома, соответствующая 1 мл 0,1 н тиосульфата натрия, г.

Степень чистоты ММА определяется по формуле

$$\text{ММА} = \frac{\text{Б.ч.} \cdot 100}{159,8}, \quad \%,$$

где 159,8 – теоретическое бромное число ММА.

Степень чистоты БМА определяется по формуле

$$\text{БМА} = \frac{\text{Б.ч.} \cdot 100}{112,53}, \quad \%,$$

где 112,53 – теоретическое бромное число БМА.

Приложение 3

Определение свободного мономера в полиметилметакрилате (полибутилметакрилате)

Реактивы и оборудование: 0,1 н бромид-броматный раствор (5,939 г KBr и 1,666 г KBrO₃ в 1 литре воды); ледяная уксусная кислота; концентрированная соляная кислота ($\rho = 1,19$); 10 %-ный водный раствор иодида калия; 0,1 н раствор тиосульфата натрия; конические колбы с шлифованными пробками емкостью 500 мл и 250 мл; мерные цилиндры на 50 мл и 10 мл; бюретки на 25 мл; колба Бунзена на 250 мл; воронка Бюхнера.

Ход анализа

Навеску 0,3–0,5 г ПММА (ПБМА) загружают в коническую колбу на 200 мл и растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты. Затем полимер высаждают, вводя тонкой струйкой при непрерывном перемешивании 30 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера, фильтрат количественно переносят в коническую колбу на 500 мл с шлифованной пробкой и туда же добавляют 25 мл 0,1 н бромид-броматного раствора. Параллельно проводится контрольный опыт, для чего вторую колбу заливается 30 мл ледяной уксусной кислоты и 30 мл дистиллированной воды. Затем в каждую колбу добавляют по 5 мл концентрированной соляной кислоты, плотно закрывают крышками и оставляют на 20 мин на рассеянном свете. После в колбу вносят 10 мл 10 % раствора иодида калия, перемешивают и титруют выделившийся йод 0,1 н раствором тиосульфата натрия.

Содержание свободного ММА в полимере рассчитывается по формуле

$$\text{ММА} = \frac{(a-b) \cdot K \cdot 0,00799 \cdot 100 \cdot 100}{q \cdot 159,8}, \quad \%.$$

Содержание свободного БМА в полимере рассчитывается по формуле

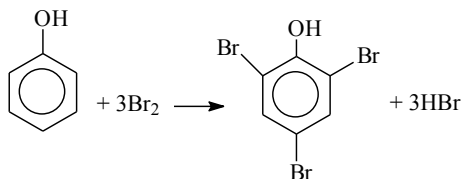
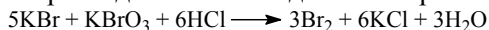
$$\text{БМА} = \frac{(a-v) \cdot K \cdot 0,00799 \cdot 100 \cdot 100}{q \times 112,53}, \quad \%,$$

где q – навеска полимера, г; a – объем 0,1 н тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы; v – объем 0,1 н тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы с навеской, мл.

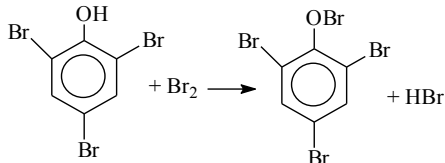
Приложение 4

Определение содержания фенола в реактиве

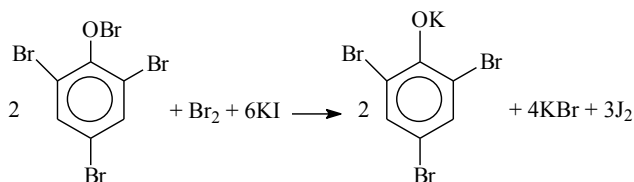
Метод Коппешаара. Метод основан на способности брома замещать атомы водорода фенильного ядра в орто- и пара-положениях по отношению к гидроксилу с образованием трибромфенола. В качестве бромлирующего реагента применяется раствор бромид-бромата калия, из которого при подкислении выделяется бром:



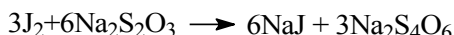
При выдержке в присутствии избытка свободного брома происходит замещение бромом водорода гидроксильной группы и образуется трибромфенолбромид:



При введении в реакционную смесь раствора йодистого калия свободный бром и бром, заместивший атом водорода гидроксильной группы, реагируют с йодистым калием, выделяя эквивалентное количество йода по уравнению



Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия:



Реактивы и оборудование: 0,1 н бромид-броматный раствор (5,939 г KBr и 1,666 г KBrO₃ в 1 литре воды); концентрированная соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); 10 %-ный водный раствор иодида калия; 0,1 н раствор тиосульфата натрия; крахмал – 2 %-ный раствор; конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 200 мл; весы аналитические; колба мерная на 500 мл; пипетка; бюретки на 25 мл; баня со льдом.

Ход анализа

Для определения фенола в первую коническую колбу с притертой пробкой вносят 25 мл заранее приготовленного раствора фенола. Во вторую коническую колбу вносят половину надсмольной воды, полученной при синтезе фенолформальдегидной смолы и записывают массу надсмольной воды. Третья колба необходима для проведения контрольного опыта. Затем в каждую из трех кол добавляют по 50 мл бромид-броматного раствора, выдерживают колбы во льду 10 мин, прибавляют по 5 мл соляной кислоты и по 15 мл 10 %-ного раствора иодида калия, закрывают колбы пробками, взбалтывают и через 15 минут титруют выделившийся йод 0,1 н раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски. Затем добавляют 1 мл крахмала в качестве индикатора и титруют так, чтобы последняя капля обесцветила раствор.

Содержание фенола в реактиве рассчитывают по формуле

$$x = \frac{500(V_1 - V_2) \cdot 0.001567 \cdot K}{q \cdot 25} \cdot 100, \quad \%,$$

где V_1 , V_2 – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольного опыта и испытуемого раствора соответственно, мл; K – поправка к титру; q – навеска исследуемого вещества (0,8 г).

Содержание фенола в надсмольной воде рассчитывают по формуле

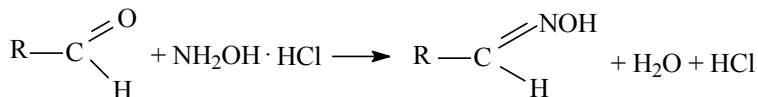
$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0.001567 \cdot K}{q} \cdot 100, \quad \%,$$

где V_1 , V_2 – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольного опыта и испытуемого раствора соответственно, мл; K – поправка к титру; q – масса надсмольной воды, взятой для анализа, г.

Приложение 5

Определение содержания формальдегида в реактиве

Метод оксимирования основан на способности альдегидов реагировать с солянокислым или сернокислым гидроксиламином с образованием оксимов. При этом выделяется эквимолекулярное альдегиду количество кислоты, которую оттитровывают щелочью:



Реактивы и оборудование: гидрохлорид гидроксиламина – 10%-ный раствор в воде; NaOH – 0,5 н раствор; соляная кислота – 0,5 н раствор; индикатор - бромфенол голубой (синий); дистиллированная вода; конические колбы емкостью 200 мл; весы аналитические; пипетка на 1 мл; бюретки на 25 см³.

Ход анализа

В первую коническую колбу вместимостью 200 мл вносят 1 мл формалина. Во вторую коническую колбу вносится надсмольная вода, полученная при синтезе фенолформальдегидной смолы. Третья колба используется для проведения контрольного опыта. В каждую колбу вносится по 20 мл дистиллированной воды. По индикатору производят нейтрализацию 0,5н раствором кислоты или щелочи до нейтральной окраски индикатора (индикатор бромфенол голубой (синий) в нейтральной среде имеет фиолетовую окраску, в щелочной среде – голубую, в кислой – желтую). После добавляют по 7 мл раствора гидрохлорида гидроксиламина, содержимое колб встряхивают несколько

раз и оставляют стоять 10 мин, затем титруют 0,5 н раствором NaOH до нейтральной окраски индикатора.

Расчет ведут по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0.015 \cdot 100}{q}, \quad \%,$$

где V_1 , V_2 – объем 0,5н раствора NaOH, израсходованного на титрование испытуемого раствора и контрольного опыта соответственно, мл; K – поправка к титру; q – масса формалина (надсмольной воды), взятого для анализа, г.

Приложение 6

Определение кислотного числа и молекулярной массы полимера

Кислотное число – количество миллиграмм гидроксида калия, необходимое для нейтрализации всех кислых компонентов, содержащихся в 1000 мг исследуемого вещества.

Реактивы и оборудование: КОН – 0,1 н спиртовой раствор; раствор фенолфталеина; ацетон; весы; колба коническая на 200 мл; бюретка для титрования.

Ход работы

0,3–1 г испытуемого вещества, взятого с точностью до 0,0001 г, растворяют в колбе в 20 мл растворителя (ацетона) и титруют 0,1н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до розовой окраски.

Расчет кислотного числа производят по формуле

$$K.ч. = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где V – объем 0,1н КОН, пошедшего на титрование, мл; g – навеска, г; $T = 0,028$ (титр 0,1н раствора КОН, если $K = 1$).

Молекулярную массу рассчитывают по формуле

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.ч},$$

Определение степени чистоты фталевого ангидрида и адипиновой кислоты

Степень чистоты определяется по формуле

$$\text{степень чистоты} = \frac{KЧ_{\text{прак}}}{KЧ_{\text{теор}}} \times 100\%$$

Практическое кислотное число определяется по приложению 6.

Теоретическое кислотное число определяется, исходя из определения кислотного числа. В случае фталевого ангидрида (адипиновой кислоты), для нейтрализации каждой молекулы ангидрида (кислоты) должно быть затрачено две молекулы КОН. Отсюда при известной молекулярной массе ангидрида (кислоты), теоретическое кислотное число рассчитывается по формуле

$$KЧ = \frac{2 \cdot 56 \cdot 1000}{M},$$

где 56 – молекулярная масса КОН; М – молекулярная масса ангидрида (кислоты).

Общие правила техники безопасности при работе в химической лаборатории

Перед началом проведения лабораторных работ проводится общий инструктаж, о чем студент должен расписаться в «листе инструктажа». Работы проводятся в присутствии руководителя. В лаборатории запрещается доступ посторонних лиц и лиц, не участвующих в данной работе. Запрещается загромождение комнат и рабочих мест посторонними предметами.

Все работающие в лаборатории обязаны носить халат из хлопчатобумажной ткани. Халат должен быть застегнут на все пуговицы. Длинные волосы должны быть забраны.

Работать одному в лаборатории категорически запрещается, так как в ситуации несчастного случая некому будет оказать помощь пострадавшему и ликвидировать последствия аварии. Каждый работающий должен знать, где находятся в лаборатории средства противопо-

жарной защиты и аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи.

Категорически запрещается в лаборатории курить, принимать пищу, пить воду.

Нельзя приступать к работе, не усвоив всей техники ее выполнения. Опыты нужно проводить только в чистой химической посуде. После окончания эксперимента посуду сразу же следует мыть.

В процессе работы необходимо соблюдать чистоту и аккуратность, следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие вещества вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек. Никакие вещества в лаборатории нельзя пробовать на вкус. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя пары или газы легким движением руки, а, не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.

На любой посуде, где хранятся реактивы, должны быть этикетки с указанием названия веществ.

Сосуды с веществами или растворами необходимо брать одной рукой за горлышко, а другой снизу поддерживать за дно. Категорически запрещается затягивать ртом в пипетки органические вещества и их растворы.

Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять их отверстия на себя и соседей. Нельзя также заглядывать сверху в открыто нагреваемые сосуды во избежание возможного поражения при выбросе горячей массы.

После окончания работы необходимо выключить воду, электроэнергию.

Категорически запрещается выливать в раковины концентрированные растворы кислот и щелочей, а также различные органические растворители, сильно пахнущие и огнеопасные вещества. Все эти отходы нужно сливать в специальные бутылки.

В каждом помещении лаборатории необходимо иметь средства противопожарной защиты: ящик с просеянным песком и совком для него, противопожарное одеяло (асбестовое или толстое войлочное), заряженные огнетушители. При работе в лаборатории необходимо применять индивидуальные средства защиты, а также соблюдать правила личной гигиены.

Правила работы с едкими веществами (кислоты, щелочи)

1. Едкие (агрессивные, вызывающие химические ожоги) вещества (концентрированные кислоты – соляная, азотная, серная, фтористоводородная и хромовый ангидрид, сухие щелочи – едкий натр, едкое кали и их концентрированные растворы, а также растворы аммиака), попадая на кожу, вызывают ожоги. Особая опасность заключается в возможности поражения глаз. При любых работах с едкими веществами обязательно применение защитных очков или масок.

2. Хранить едкие вещества только в толстостенной стеклянной посуде емкостью не более 2 л в вытяжном шкафу.

3. Переливать кислоты только при включенной тяге в вытяжном шкафу. Дверцы шкафа должны быть по возможности прикрыты. Рекомендуется переливать кислоты с помощью специального сифона.

4. Разбавление кислот производить приливанием кислоты в воду и только в жаростойких и фарфоровых стаканах, так как при этом происходит значительное выделение тепла. Слянки с концентрированными кислотами, а также бромом переносить только в ведре, а при переливании слянку нельзя держать за горлышко. Растворять едкие щелочи следует путем медленного прибавления к воде небольших кусочков; куски щелочи брать щипцами или шпателем.

5. При работе с дымящей азотной кислотой кроме очков необходимо надевать длинный резиновый фартук.

6. Разлитые кислоты и щелочи следует немедленно нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку.

7. Запрещается набирать растворы кислот и щелочей, всасывая их ртом в пипетку.

8. При ожогах кислотой или щелочью необходимо быстро, в течение 10–15 мин промыть обожженное место сильной струей воды, а затем обработать нейтрализующими средствами: при ожогах кислотами – 3–5 % раствором пищевой соды; при ожогах щелочами – 2–2,5 % раствором борной, лимонной или уксусной кислоты.

9. При химических ожогах глаз кислотой или щелочью необходимо до приезда врача немедленно промыть глаза большим количеством воды.

Правила работы со стеклянной химической посудой

1. Чтобы избежать травмирования при резке стеклянных трубок, сборке и разборке приборов и деталей из стекла, необходимо соблюдать следующие меры безопасности: а) стеклянные трубки можно ло-

мать только после надреза их напильником или спецножом для резки стекла, предварительно защитив руки полотенцем; б) острые края трубок следует оплавить на газовом пламени и охладить на асбесте; при отсутствии газовой горелки края трубок можно зачистить на мелкозернистом наждачном камне; в) при вставлении стеклянных трубок в резиновые пробки или шланги необходимо слегка смочить края трубки водой или глицерином, трубку держать обернутой полотенцем вблизи того конца, который вставляется в пробку (шланг) во избежание поломки и ранения руки, а пробку держать за боковые стороны, не упирая в ладонь, т.к. при сильном нажиме и легком скольжении трубка может войти в ладонь.

2. При закрытии толстостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла ближе к пробке; руки должны быть защищены полотенцем.

3. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.

4. При переливании жидкостей следует пользоваться воронкой, вставленной в фарфоровый треугольник или кольцо штатива.

5. При нагревании жидкости в пробирке отверстие последней должно быть направлено в сторону от себя и соседей.

6. При переносе сосуда с горячей жидкостью нужно пользоваться полотенцем, держа сосуд за дно и горловину.

7. Работы, при которых возможно образование давления в сосуде, перегрев его, поломка и разбрызгивание горячих жидкостей, необходимо вести в вытяжном шкафу и по фронту работ устанавливать предохранительные щитки из оргстекла.

8. Смешение и разбавление веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой стеклянной или фарфоровой посуде.

Правила безопасной работы с электрооборудованием и электроприборами

1. При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны поражения электрическим током, причинами которых могут быть: а) работа при неисправном электрооборудовании (рубельники, двигатели и т.п.); б) прикосновение к случайно оказавшимся под током металлическим конструкциям, корпусам электрооборудования и к другим незаземленным металлическим предметам; в) контакт с находящимися под током незаземленными проводами или проводами с

поврежденной изоляцией; г) нарушение правил применения индивидуальных средств защиты. Электрический ток может вызвать пожар и взрыв, источником которых могут быть искры, нагретые (накаленные) токопроводящие части электроустановки, короткое замыкание.

2. Работы в лаборатории должны проводиться при наличии исправного электрооборудования. При обнаружении дефектов в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепселей, розеток, вилок, а также заземления, следует сообщить об этом ответственному за технику безопасности данной лаборатории или преподавателю для принятия ими соответствующих мер. Все неисправности электроприборов, электросети и электрооборудования должны устраняться только электромонтером.

3. При работе с электрическим оборудованием, находящимся под током, необходимо применять исправные индивидуальные средства защиты (диэлектрические резиновые перчатки, коврики, изолирующие подставки и т.п.), а работу производить инструментом с изолированными рукоятками. Запрещается переносить включенные приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.

4. Для защиты глаз от действия света электрической дуги следует надевать специальные очки со стеклами желто-зеленого цвета.

5. Для предупреждения несчастных случаев на установках высокого напряжения следует вывешивать плакаты с изображением красной зигзагообразной стрелы и надписью: «Не трогать – смертельно!».

6. Шкафы, в которых установлены щитки электрорубильников, должны быть закрыты.

7. Запрещается вешать на штепсельные розетки, выключатели и электропровода различные вещи, укреплять провода веревкой или проволокой.

8. В случае перерыва в подаче тока все электроприборы, электромоторы и другое электрооборудование должно быть немедленно выключено.

9. В случае загорания проводов или электроприборов, находящихся под током, необходимо немедленно выключить ток и тушить огонь сухим углекислотным огнетушителем, сухим песком, покрывалом из асбеста и другого негорючего материала.

Первая помощь в лабораториях при ожогах и отравлениях

1. При термических ожогах немедленно сделать неоднократные примочки на месте ожога спиртовым раствором танина (можно при-

менять перманганат калия или этиловый спирт, или покрывать мазью от ожогов).

2. При ожогах кислотами сразу промыть обожженное место большим количеством проточной воды, а затем раствором бикарбоната натрия.

3. При ожогах едкими щелочами промывать обожженное место большим количеством проточной воды, а затем разбавленной уксусной кислотой. Особенно опасно попадание щелочи, раствора аммиака на роговицу глаза, так как это может привести к слепоте.

4. При попадании на кожу разъедающего органического вещества нужно быстро промыть подходящим растворителем (спирт, ацетон, эфир).

5. При ожогах бромом следует быстро смыть бром несколькими порциями спирта и смазать пораженное место мазью от ожогов.

6. В случае попадания паров хлора или паров брома в легкие следует вдыхать пары нашатырного спирта, а затем выйти на свежий воздух.

7. Особое внимание при работе в лаборатории должно уделяться защите глаз. Все работы с химическими веществами в лаборатории проводить обязательно в защитных очках или масках. В случае попадания в глаза различных химических реагентов нужно немедленно, не обращая внимания на боль, промывать глаза большим количеством воды в течение 3-5-ти минут, а затем промыть глаза в случае кислых реагентов раствором бикарбоната натрия, в случае щелочных – раствором борной кислоты. После этого немедленно обратиться к врачу.

8. перевязочные средства – вата, бинт, пластырь, необходимые растворы и медикаменты всегда должны находиться в аптечке на видном и легкодоступном месте.

9. При всех случаях ранения, ожогов и отравлений, после оказания первой помощи пострадавшему, его немедленно отправляют в поликлинику или, если необходимо, вызывают скорую помощь.

Тушение местного пожара и горящей одежды

1. При возникновении пожара немедленно выключить электроприборы по всей лаборатории, убрать все горючие вещества подальше от огня, засыпать песком или накрыть войлочным, шерстяным или асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат при помощи огнетушителя, углекислотного или порошкового.

2. Если на ком-либо загорится одежда, – тушить обливанием водой или немедленно повалить на пол и накрыть войлочным одеялом, которое не снимать пока не погаснет пламя.

3. Если загорится одежда – не теряйте самообладания! Можно потушить на себе пламя обливанием водой или быстро лечь на пол и, перекатываясь по полу, погасить горящую одежду.

4. Повседневнo следить за тем, чтобы все противопожарные средства в лаборатории были в легкодоступном месте.

СОДЕРЖАНИЕ

Список принятых сокращений	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	5
1.1. Полимеризация	5
1.1.1. Радикальная полимеризация	5
1.1.2. Ионная полимеризация	10
1.1.3. Способы проведения полимеризации	22
1.2. Поликонденсация	35
1.2.1. Классификация и терминология	31
1.2.2. Процессы, сопутствующие поликонденсации	32
1.2.3. Реакции, осложняющие поликонденсацию	33
1.3. Способы проведения поликонденсации	34
2. ОСНОВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ	40
2.1. Полиэтилен	40
2.2. Полипропилен	47
2.3. Полистирол	51
2.4. Поливинилхлорид	60
2.5. Полиметилметакрилат	66
3. ОСНОВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ	74
3.1. Полиэтилентерефталат	74
3.2. Поликарбонат	77
3.3. Эпоксидные смолы	84
3.4. Фенолоальдегидные смолы	90
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	105
Лабораторная работа 1. Полимеризация метилметакрилата в массе	105
Лабораторная работа 2. Эмульсионная полимеризация метилметакрилата	106
Лабораторная работа 3. Суспензионная полимеризация бутилметакрилата	107
Лабораторная работа 4. Поликонденсация фталевого ангидрида и глицерина	109
Лабораторная работа 5. Поликонденсация адипиновой кислоты и этиленгликоля	110

Лабораторная работа 6. Получение фенолформальдегидной смолы новолачного типа	112
Лабораторная работа 7. Получение фенолформальдегидной смолы резольного типа	113
Вопросы для самоконтроля	115
Литература	117
<i>Приложение 1. Характеристики веществ, используемых в лабораторных работах</i>	118
<i>Приложение 2. Определение степени чистоты метилметакрилата (бутилметакрилата) методом бромирования</i>	125
<i>Приложение 3. Определение свободного мономера в полиметилметакрилате (полибутилметакрилате)</i>	126
<i>Приложение 4. Определение содержания фенола в реактиве</i>	127
<i>Приложение 5. Определение содержания формальдегида в реактиве</i>	129
<i>Приложение 6. Определение кислотного числа и молекулярной массы полимера</i>	130
<i>Приложение 7. Определение степени чистоты фталевого ангидрида и адипиновой кислоты</i>	131
<i>Приложение 8. Общие правила техники безопасности при работе в химической лаборатории</i>	131

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Светлана Юрьевна Софьина
Надежда Евгеньевна Темникова
Светлана Николаевна Русанова*

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Ответственный за выпуск доц. Х. С. Абзальдинов

Подписано в печать 11.09.2018

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

8,14 усл. печ. л.

8,75 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ 142/18

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68