

С. С. МИНДЛИН

**Т**ЕХНОЛОГИЯ  
ПРОИЗВОДСТВА  
ПОЛИМЕРОВ  
И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС  
НА ИХ ОСНОВЕ



С. С. МИНДЛИН

# Технология производства полимеров и пластических масс на их основе

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



Ленинград  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»,  
Ленинградское отделение · 1973

6П7.55  
УДК 678.6/.7 (075.3)  
М61

Миндлин С. С.

М 61 Технология производства полимеров и пластических масс на их основе, Л., «Химия», 1973.  
352 стр., 95 рис., список литературы 50 ссылок.

В книге приводятся основные сведения по химии, физико-химии и технологии производства важнейших полимеров и пластических масс на их основе. Дается характеристика сырья, описываются методы производства полимеров и пластических масс, а также их свойства и области применения.

Книга является учебным пособием по курсу «Технология пластических масс» для учащихся химико-технологических и химико-механических техникумов. Она может быть полезна также инженерно-техническим работникам промышленных предприятий, связанных с производством пластмасс.

М  $\frac{3149-52}{050 (01) - 73}$  79—73

6П7.55

© издательство «Химия», 1973

## ПРЕДИСЛОВИЕ

**Р**азвитие современной науки о полимерах способствует созданию производств новых полимерных материалов. Одновременно отмирают производства материалов, не отвечающих современным требованиям. В этой книге рассмотрены перспективные способы получения полимеров и пластических масс на их основе; кратко описаны некоторые полимеры, применяемые для производства волокон, лаков и других материалов.

Переработке пластических масс в изделия посвящены специальные пособия, поэтому в этой книге лишь кратко изложены основные методы.

Развитие современной промышленности пластических масс происходит главным образом за счет увеличения объема производства и ассортимента полимеризационных пластиков.

Удельный вес крупнотоннажных полимерных материалов — полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и его сополимеров, полистирола и его сополимеров — в общем объеме производства пластических масс в 1969 г. составлял в США 67%, Японии 74%, Англии и Франции 64%. Объем производства наиболее крупнотоннажных реактопластов — фенопластов и аминопластов — в 1969 г. в общем объеме производства пластических масс составлял: в США 10%, Англии 15%, Японии 18% и Франции 10%. В СССР также непрерывно возрастает выпуск термопластов.

Автор выражает свою признательность всем, кто ценными советами и критическими замечаниями помог созданию этой книги, и с благодарностью рассмотрит все замечания читателей.

*С. С. Миндлин*



## ВВЕДЕНИЕ

Органические пластические материалы начали широко применяться в разных отраслях народного хозяйства лишь в XX веке. В 1872 г. был получен целлулоид; в 1907—1914 гг. осуществлено промышленное производство материалов на основе фенолоформальдегидных смол; в 20—30-х годах приобрели промышленное значение и другие поликонденсационные пластики (мочевиноформальдегидные и др.). В 30-х годах большое промышленное развитие получили полимеризационные пластики (полистирол, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиметилметакрилат и др.).

Начиная с 40-х годов текущего столетия, производство пластических масс развивается очень высокими темпами. Это вызвано разработкой очень широкого ассортимента пластических масс с ценными техническими свойствами.

На начальной стадии использования пластических масс они рассматривались преимущественно как заменители цветных металлов, но во вновь разработанных материалах были выявлены свойства, которые превратили пластмассы в уникальные материалы, без которых невозможно существование и прогресс ряда отраслей современной техники: радиотехнической, электронной, электротехнической и др.

Изделия из пластических масс практически применяются во всех отраслях народного хозяйства и широко используются в быту.

Производство пластических масс в СССР развивается высокими темпами; решением XXIV съезда КПСС запланирован выпуск пластических масс и синтетических смол в 1975 г. в объеме 3457 тыс. т.

# ОСНОВЫ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**В**ысокомолекулярные соединения состоят из молекул, образованных из большого числа повторяющихся звеньев. Большие по размерам, своеобразно построенные молекулы этих соединений названы *макромолекулами*. Высокомолекулярные соединения называют также полимерными соединениями или *полимерами*.

Свойства высокомолекулярных соединений зависят от их химического состава, молекулярного веса, формы макромолекул и величины межмолекулярного взаимодействия.

Высокомолекулярные соединения имеют огромное значение в животном и растительном мире; основой растений является высокомолекулярный углевод — целлюлоза; основой животного мира являются высокомолекулярные белки. Ценные технические свойства высокомолекулярных соединений способствовали их широкому использованию в разных отраслях народного хозяйства.

Значение высокомолекулярных соединений в технике так велико, что вполне закономерно непрерывное прогрессирующее развитие химии высокомолекулярных соединений во всех развитых странах.

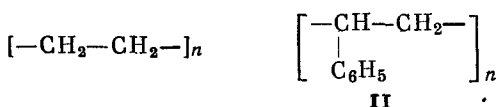
## СТРОЕНИЕ И ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

Макромолекулы полимеров состоят из многих сотен и даже тысяч атомов, соединенных химическими связями. Длина таких молекул больше поперечного сечения в несколько тысяч раз.

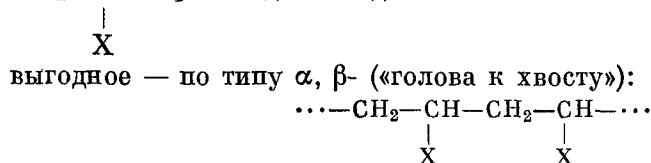
Макромолекулы многих высокомолекулярных соединений построены из одинаковых элементарных звеньев, например, полиэтилен состоит из одинаковых звеньев  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , образовавшихся из молекул этилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Низкомолекулярные соединения, из которых синтезируют полимеры, называют *мономерами*.

Наименование полимеров образуется из названия исходного мономера и приставки *поли-* (много): полимер этилена — полиэтилен (I), полимер стирола — полистирол (II):

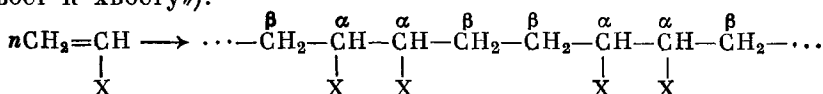


В эмпирических формулах полимеров индекс  $n$  обозначает число элементарных звеньев, образующих макромолекулу. Это число носит название *степени полимеризации*, которую обозначают также буквой  $P$ . Степень полимеризации  $P$  определяют по формуле:  $P = M/m$ , где  $M$  — молекулярный вес полимера,  $m$  — молекулярный вес элементарного звена. Для полиэтилена с молекулярным весом 28 000  $P = 28\,000 : 28 = 1000$ , где 28 — молекулярный вес этилена.

Обычно при синтезе полимеров из молекул замещенных этилена  $\text{CH}_2=\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}$  происходит соединение звеньев энергетически наиболее

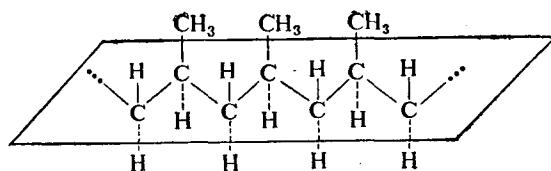


Однако не исключена возможность присутствия в макромолекуле аномальных присоединений — по типу  $\alpha, \alpha$ - («голова к голове») и  $\beta, \beta$ - («хвост к хвосту»):

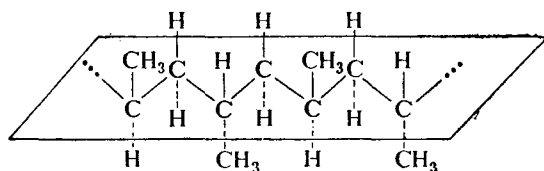


Некоторые полимеры одинакового химического состава отличаются пространственным строением и соответственно свойствами. Существует два типа *пространственной изомерии* в макромолекулах: оптическая и геометрическая. *Оптическая* изомерия обусловлена наличием в цепях молекул асимметрических третичных атомов углерода. В полимерной цепи, образованной из замещенного этилена, например пропилена  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ , третичные углеродные атомы становятся в цепи асимметрическими, так как они связаны с водородом, метильной группой и участками цепи разной длины. Структура этих полимеров может быть пространственно регулярной (*стереорегулярной*) или хаотической.

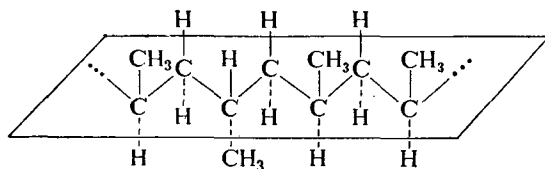
К числу возможных стереорегулярных структур относятся *изотактическая* и *синдиотактическая*. Полимер с беспорядочным строением цепи называется *атактическим*. Примером полимера, в молекулах которого реализуются все названные структуры, может служить полипропилен. Если представить себе макромолекулу полипропилена как плоскую зигзагообразную цепь, то при изотактической структуре все группы  $\text{CH}_3$  расположатся по одну сторону рассматриваемой плоскости:



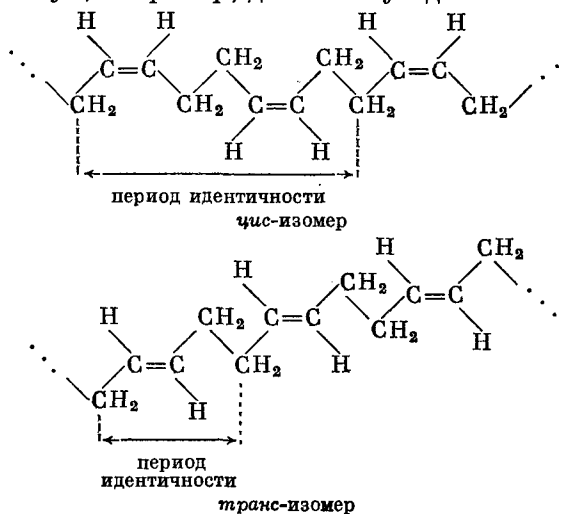
При синдиотактической структуре группы  $\text{CH}_3$  регулярно чередуются, но размещаются то над плоскостью, то под плоскостью:



Атактическая структура характеризуется нерегулярным расположением групп  $\text{CH}_3$ :



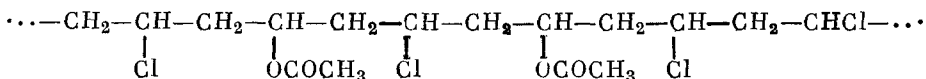
*Геометрическая изомерия* имеет место в макромолекулах, в элементарных звеньях которых содержится хотя бы одна двойная связь, эти изомеры называются *цис-* и *транс-*изомерами. В этих полимерах различны повторяющиеся участки одинаковой пространственной структуры, вследствие чего различны по величине *периоды идентичности* молекул; например, для полибутадиена:



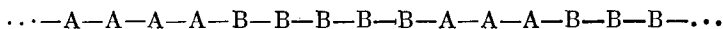
В *транс*-изомере период идентичности определяется размером одного звена, в *цис*-изомере — двух звеньев.

Понятие о периоде идентичности связано с кристаллическим состоянием высокомолекулярного соединения.

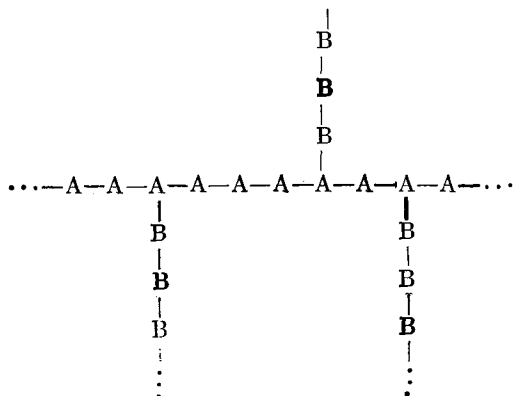
Полимеры, которые состоят из макромолекул, построенных из звеньев одного и того же химического состава, называются *гомополимерами*. Полимеры, которые состоят из макромолекул, построенных из звеньев разного химического состава, называются *сополимерами*. Например, из винилхлорида  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  и винилацетата  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OSOCN}_3$  образуется сополимер, который схематически можно изобразить так:



Элементарные звенья в сополимерах могут быть расположены различно: 1) беспорядочно, как в приведенной схеме сополимера винилхлорида и винилацетата, и 2) участками, состоящими из одноименных звеньев — блоков, чередующихся с блоками звеньев другого мономера. Такие соединения названы *блок-сополимерами*. Схематически цепь блок-сополимера можно изобразить следующим образом:



Сополимеры, в которых к линейной макромолекуле присоединены боковые цепи другого состава, называются *привитыми*. Их строение можно изобразить так:



А и В — элементарные звенья разного строения.

### ФОРМА МАКРОМОЛЕКУЛ

По форме макромолекул полимеры делятся на *линейные*, *разветвленные* и *пространственные*, или *сетчатые*. Наряду с названными основными типами существуют полимеры «лестничные» и «паркетные» (рис. 1).

Линейные макромолекулы представляют собой длинные цепи, поперечный размер которых соответствует поперечному размеру молекулы мономера, а длина нити в сотни и тысячи раз превышает эту величину.

Разветвленные молекулы представляют собой тоже длинные цепи, но с боковыми ответвлениями. Число, длина и взаимное расположение боковых ответвлений могут быть разными; все эти факторы оказывают существенное влияние на растворимость, механические и другие свойства полимеров.

Пространственные, или сетчатые, полимеры построены из макромолекул, связанных между собой поперечными химическими связями

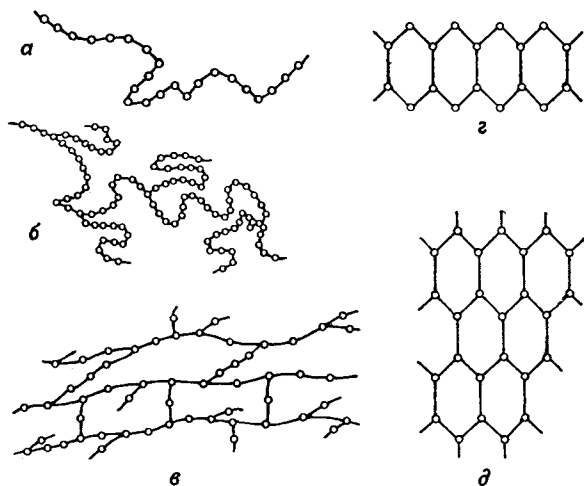


Рис. 1. Схематическое изображение различных видов полимеров:

а — линейный; б — разветвленный; в — пространственный (сетчатый); г — «лестничный»; д — «паркетный».

(мостиками), при этом образуется единая пространственная сетка. Пространственные полимеры могут образовываться при непосредственном взаимодействии макромолекул или при введении другого вещества (мостикообразователя). Частота поперечных связей может быть разной, поэтому различают редкосетчатые и густосетчатые полимеры.

«Лестничные» полимеры построены из конденсированных циклов; в макромолекулах этих полимеров могут быть ординарные или сопряженные двойные связи. Эти полимеры обладают высокой стойкостью к действию тепла и кислорода.

«Паркетные» полимеры характеризуются регулярным плоскостным строением в виде пластинок из конденсированных циклов толщиной в мономолекулярный слой; такое строение имеют, например, синтетические графитоподобные полимеры, получаемые пиролизом карбо- и гетероцепных полимеров.

В полимерах, построенных из линейных или разветвленных макромолекул, межмолекулярные силы в 10—50 раз слабее химических связей, поэтому эти полимеры могут быть растворены в растворителях и расплавлены при нагревании. При достаточно высоком

молекулярном весе линейные полимеры становятся нерастворимыми, примером может служить полиэтилен с молекулярным весом  $\geq 1\,000\,000$  и др.

При достаточно большом разведении линейные и разветвленные макромолекулы образуют истинные растворы, в которых полимер находится в молекулярно-дисперсном состоянии. Эти растворы обладают большой вязкостью.

При одинаковом химическом составе и равном молекулярном весе растворимость разветвленных полимеров выше, чем линейных.

В вытянутой молекулярной цепи отдельные участки ее удалены друг от друга на значительные расстояния, поэтому взаимодействие между ними становится слабым. Эти участки ведут себя в физико-химических и физико-механических процессах, таких, например, как растворение и деформирование, как частицы, свободные от влияния всей молекулы. Такие участки названы *сегментами*.

Пространственные полимеры не растворяются в растворителях и не плавятся при нагревании. Это обусловлено наличием прочных химических связей между макромолекулами. С увеличением числа межмолекулярных мостиков жесткость полимера возрастает, повышается его упругость и уменьшается способность деформироваться.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

Характерной чертой полимерных соединений является очень большой размер молекул, т. е. высокое значение молекулярного веса. Многие физические свойства высокомолекулярных соединений в большой степени зависят от молекулярного веса, например, с увеличением молекулярного веса растут прочность и теплоустойчивость. Влияние молекулярного веса на свойства полимеров резко сказывается до некоторых значений молекулярного веса, после чего эта зависимость затухает. На рис. 2 представлена зависимость прочности при растяжении от степени полимеризации (молекулярного веса); аналогичным характером обладают и некоторые другие зависимости физических свойств полимеров от молекулярного веса.

Не существует таких синтетических полимеров, у которых все молекулы обладали бы одинаковым молекулярным весом. В полимере одновременно содержатся молекулы с большим, средним и малым молекулярным весом. Высокомолекулярные соединения одинакового строения и химического состава, отличающиеся между собой молекулярным весом, называются *полимергомологами*. Даже при высоких молекулярных весах полимеров в них всегда содержится значительное количество низкомолекулярных полимергомологов.

Полимергомологи со степенью полимеризации 10—15 называются *олигомерами*. Каждый полимергомолог этой смеси может быть выделен как молекулярно однородное вещество и четко отличается от соседних с ним полимергомологов показателями физических свойств. При дальнейшем повышении степени полимеризации невозможно выделить молекулярно однородные полимергомологи, раз-

личия в показателях физических свойств между соседними полимергомологами стираются, но отличительные особенности высокомолекулярных соединений в них еще не четко выражены. Такие смеси называются *плейномерами*. При дальнейшем повышении степени полимеризации, начиная с  $n = 20 - 50$  (в зависимости от состава звеньев), смесь полимергомологов приобретает новые свойства, обусловленные большой длиной макромолекул и их гибкостью.

Неоднородность полимеров по молекулярному весу, вызванная содержанием в ней целой гаммы полимергомологов, называется *полидисперсностью*. Известны методы разделения полимеров на отдельные части — фракции, представляющие собой смесь полимергомологов с относительно близкими молекулярными весами. Фракционный состав полимеров определяется разными методами: последовательным высаживанием из растворов полимеров, отличающихся между собой значениями молекулярных весов; последовательным растворением навески полимера в растворителях с разной растворяющей способностью, центрифугированием на ультрацентрифуге.

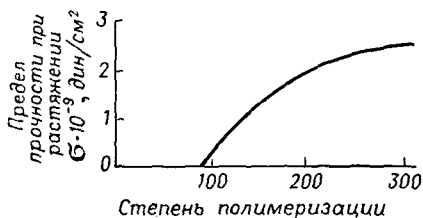


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от степени полимеризации углеводов.

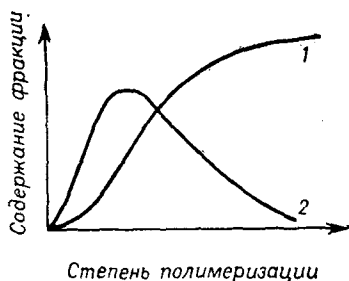


Рис. 3. Кривая распределения полимера по молекулярному весу:

1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая.

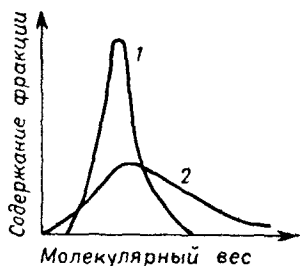


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения по молекулярному весу:

1 — более однородный полимер; 2 — менее однородный полимер.

Кривые, характеризующие распределение молекулярных весов в полимере (интегральная и дифференциальная), приведены на рис. 3.

Для построения интегральной кривой на оси абсцисс откладывают средние значения степени полимеризации или молекулярного веса каждой фракции, а на оси ординат — интегральную весовую долю фракции, т. е. долю всех фракций, имеющих молекулярный вес до какого-либо определенного значения. По интегральной кривой можно построить дифференциальную.



Полимеры с одинаковыми значениями средних молекулярных весов могут резко различаться по полидисперсности. На рис. 4 изображены дифференциальные кривые двух полимеров с одинаковыми значениями средних молекулярных весов, но разной полидисперсностью. Кривая 1 соответствует более однородному полимеру, чем кривая 2; об этом свидетельствует меньшая величина разбега молекулярных весов во фракциях, содержащихся в полимере 1, по сравнению с этой же величиной в полимере 2.

Полимеры, содержащие большое количество низкомолекулярных фракций, имеют более низкую температуру размягчения; с увеличением содержания высокомолекулярных фракций возрастают прочность и температура размягчения. Количественные зависимости между свойствами полимеров и полидисперсностью с достаточной определенностью не установлены; во многих случаях технически ценными являются полимеры с узким молекулярновесовым распределением.

В связи с тем что полимерные вещества представляют собой смесь полимергомологов, молекулярный вес полимеров характеризуют величиной *среднего* молекулярного веса, который не определяет индивидуальные свойства данного полимера, а является среднестатистической величиной.

Средний молекулярный вес полимеров можно определить разными методами, одни из них дают значения *среднечислового*, другие — *средневесового* молекулярного веса. Полидисперсность полимеров существенно влияет на результаты определения среднего молекулярного веса.

Известно, что чем выше полидисперсность, тем больше разница в величинах средних молекулярных весов, полученных разными методами, например светорассеянием и осмометрическим.

Среднечисловой молекулярный вес можно определить осмометрическим, криоскопическим и другими методами.

Средневесовой молекулярный вес получают методом светорассеяния; на его величину существенное влияние оказывают высокомолекулярные фракции.

Для полидисперсных полимеров средневесовой молекулярный вес больше среднечислового. Сравнение этих величин позволяет грубо оценить степень полидисперсности полимера.

Среднечисловой молекулярный вес  $M_n$  рассчитывают следующим образом: сумму слагаемых, каждое из которых представляет собой произведение числа молекул  $N$  с одинаковым молекулярным весом на величину молекулярного веса  $M$ , делят на общее число молекул:

$$\overline{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

При расчете средневесового молекулярного веса полимера  $\overline{M}_w$  нужно знать долю молекулярного веса каждого слагаемого в суммар-

ном молекулярном весе полимера; эту величину можно выразить следующим образом:

$$x_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

Умножив долю каждой составляющей на ее молекулярный вес и просуммировав эти величины, получим значение средневесового молекулярного веса:

$$\bar{M}_w = M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \dots$$

Подставив в это уравнение значения величин  $x$ , получим следующее выражение:

$$\bar{M}_w = \frac{M_1 N_1 M_1}{\sum N_i M_i} + \frac{M_2 N_2 M_2}{\sum N_i M_i} + \frac{M_3 N_3 M_3}{\sum N_i M_i} + \dots = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Предположим, что в исследуемом полимере имеется 100 молекул с молекулярным весом  $10^3$ , 200—с молекулярным весом  $10^4$  и 200—с молекулярным весом  $10^5$ .

Подставив эти значения в приведенные формулы, получим:

$$\bar{M}_n = \frac{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5}{100 + 200 + 200} = \frac{10^5 (1 + 20 + 200)}{500} = 4,4 \cdot 10^4 = 44\,000$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{100 \cdot 10^6 + 200 \cdot 10^8 + 200 \cdot 10^{10}}{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5} = \frac{10^8 (1 + 200 + 20\,000)}{10^6 (1 + 20 + 200)} = \\ &= \frac{10^3 \cdot 20\,201}{221} = 91\,000 \end{aligned}$$

Экспериментально наиболее простым методом определения средних молекулярных весов полимеров является вискозиметрический.

Средний молекулярный вес полимера, определяемый вискозиметрически, в общем случае не совпадает ни со среднечисловым ни со средневесовым молекулярным весом. Для многих полимеров средний молекулярный вес, определяемый вискозиметрически, имеет значение промежуточное между средневесовым и среднечисловым, располагаясь ближе к средневесовым величинам.

Для ряда полимеров, имеющих техническое значение, определяется вязкость разбавленных растворов, характеризующая молекулярный вес.

## СИСТЕМАТИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В зависимости от происхождения высокомолекулярные соединения делятся на *синтетические* — получаемые из мономеров (полиэтилен, полистирол и т. д.), *природные* — созданные природой (натуральный каучук, целлюлоза, белки и др.) и *химически модифицированные природные* — подвергнутые химическим превращениям природные полимеры (эферы целлюлозы — ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза и др.).

По химическому составу высокомолекулярные соединения делятся на два основных класса: *карбоцепные* и *гетероцепные*. Основная цепь карбоцепных соединений построена из атомов углерода, а гетероцепных полимеров содержит наряду с углеродом также и атомы O, N, S.

Кроме двух названных основных классов соединений большое значение приобрела группа *элементорганических* высокомолекулярных соединений. В этих полимерах содержится химическая связь углерод — элемент (кремний, титан, алюминий, олово и др.); к ним не относят соединения, содержащие простые и кратные связи C—H, C—N, C—O, C—S и C—галоген. Важнейшими представителями элементорганических высокомолекулярных соединений являются кремнийорганические полимеры, у которых основная цепь состоит из неорганических атомов, а боковые цепи содержат органические радикалы.

*Карбоцепные* полимеры делятся на группы в соответствии с классификацией, принятой в органической химии, например:

1. Предельные углеводороды (полиэтилен, полипропилен и др.).
2. Галогенпроизводные предельных углеводородов (поливинилхлорид, политетрафторэтилен и др.).
3. Спирты (поливиниловый спирт и др.).
4. Простые эфиры (простые эфиры поливинилового спирта и др.).
5. Сложные эфиры (поливинилацетат и др.).
6. Ацетали (поливинилбутираль и др.).
7. Кислоты и их производные (полиметилакрилат; полиметилметакрилат и др.).

*Гетероцепные* полимеры в зависимости от гетероатома, содержащегося в основной цепи, делятся на следующие классы: кислородсодержащие, азотсодержащие и серусодержащие. Каждый из этих классов делится на группы, соответствующие классификации, принятой в органической химии: кислородсодержащие полимеры — на сложные полиэфиры, простые полиэфиры, полиацетали и т. д., азотсодержащие — на полиамиды, полиуретаны, полипептиды и т. д., серусодержащие — на простые политиоэфиры, полисульфиды, полисульфоны и т. д.

По методам синтеза полимеры делят на полимеризационные и поликонденсационные. *Полимеризационные* соединения — это соединения, которые получают реакциями полимеризации. К этой группе полимеров относятся, например, полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др. *Поликонденсационные* соединения — это соединения, которые получают реакциями поликонденсации. К этой группе полимеров относятся, например, фенолоформальдегидные и мочевиноформальдегидные соединения, полиамиды, полисилоксаны и др.

По поведению при нагревании полимерные соединения делят на термопластичные и термореактивные. *Термопластичные* — это полимеры, которые могут быть многократно нагреты и охлаждены и при этом не претерпевают никаких хими-

ческих превращений. *Термореактивные* полимеры — это полимеры, которые при нагревании образуют сетчатые структуры и в результате теряют способность плавиться и растворяться.

## Глава 2

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В химических реакциях высокомолекулярных соединений участвуют функциональные группы элементарного звена.

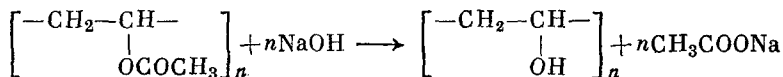
При стехиометрических расчетах реакций, в которых участвуют полимерные вещества, молекул («основным молекул») условно называют молекулярный вес элементарного звена. Химические превращения полимеров делят на две группы:

1. Реакции звеньев полимерной цепи, в которых изменяется химический состав полимера, но практически остается неизменной степень полимеризации. Такие реакции называют *полимераналогичными превращениями*. Примерами таких реакций, которые используются в промышленности, могут служить получение поливинилового спирта из поливинилацетата, превращение целлюлозы в ее эфиры — нитроцеллюлозу, ацетилцеллюлозу и др.;

2. *Макромолекулярные* реакции, в результате которых изменяется степень полимеризации, а иногда и структура молекул. К этой группе реакций относятся деструкция полимеров (расщепление макромолекул под влиянием химических и физических факторов) и сшивание (образование пространственных полимеров).

### ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Примером полимераналогичного превращения может служить реакция образования поливинилового спирта из поливинилацетата:



Реакционная способность функциональных групп и атомов не зависит от молекулярного веса полимера.

При химических превращениях полимерных молекул редко достигается полное превращение. Примером полного превращения полимера может служить реакция ацетилирования целлюлозы; при действии уксусного ангидрида на целлюлозу происходит этерификация всех трех гидроксильных групп каждого звена целлюлозы с образованием полного эфира целлюлозы и уксусной кислоты — триацетилцеллюлозы.

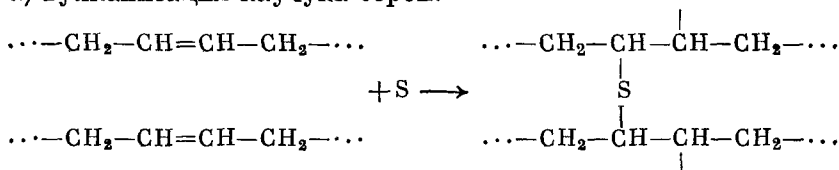
Продукты неполного превращения характеризуются химической неоднородностью. Разные фракции полимеров отличаются между собой не только молекулярным весом, но и химическим составом. Такой неоднородностью отличается, например, нитроцеллюлоза — сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты, в котором содержатся макромолекулы с разными количествами гидроксильных и эфирных групп.

## СПИВАНИЕ

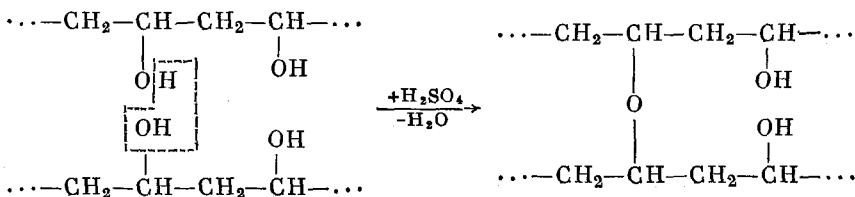
Сшивание — это реакция образования поперечных связей (мостиков) между макромолекулами полимеров, в результате которой полимер превращается из линейного в пространственный.

Примеры сшивания линейных полимеров:

а) вулканизация каучука серой:



б) образование поливинилового спирта сетчатой структуры при действии на линейный поливиниловый спирт небольших количеств серной кислоты при нагревании:



Весовая доля низкомолекулярных веществ, участвующих в реакциях сшивания, очень мала, однако этого достаточно, чтобы полимер существенно изменил свои свойства.

Сшивание макромолекул линейных полимеров путем взаимодействия функциональных групп, содержащихся в разных макромолекулах, происходит с низкой степенью превращения и сопровождается побочными реакциями.

Сшивание может происходить и под действием ионизирующих излучений, при этом в полимерах образуются макрорадикалы, при взаимодействии которых и получаются сетчатые структуры. Реакции сшивания имеют большое значение в промышленности, так как позволяют улучшить многие свойства полимеров.

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Реакции, протекающие с разрывом связей основной цепи и уменьшающие молекулярный вес полимеров, называются деструкцией.

Деструкция полимеров может происходить под действием химических агентов или физических факторов, а также под влиянием их совокупного действия. Деструкцию полимеров вызывает действие тепла, света и других видов энергии. Агентами химической деструкции могут быть вода, кислоты, кислород и др. Реакции расщепления основных химических связей гетероцепных макромолекул протекают под действием воды, спиртов, кислот и аминов; они будут рассмотрены на стр. 46.

В ряде технологических процессов производства пластических масс деструкцией пользуются для получения материалов с заданными свойствами. Например, блок-сополимеры полистирола и каучука получают путем деструктирующего механического воздействия на смесь названных полимеров.

При эксплуатации полимерных материалов и изделий также происходит деструкция, которая резко ухудшает свойства полимеров. В ряде случаев образующиеся при деструкции свободные радикалы взаимодействуют между собой, при этом может происходить образование мостиков между макромолекулами, т. е. *структурирование* полимера.

Изменение свойств полимеров в процессе эксплуатации в результате деструкции и структурирования названо *отарением*. Старение полимеров протекает интенсивно в атмосферных условиях под действием света, тепла, влаги и кислорода воздуха. Глубина расщепления полимеров и скорость этого процесса в атмосферных условиях зависят главным образом от интенсивности и продолжительности воздействия солнечного света.

Деструкция полимеров, сопровождающаяся окислительными процессами, называется *окислительной*.

Деструкция полимеров под влиянием физических факторов (тепла, света и др.) в воздушной среде всегда сопровождается реакциями окисления. Установлено, что реакции окислительной деструкции протекают по свободнорадикальному цепному механизму.

Окислительная деструкция проходит через стадию окисления с образованием перекисей, а затем следующих актов:

распад перекиси с образованием свободных радикалов  $R\cdot$ ,  $RO\cdot$  и  $RCOO\cdot$ ;

отрыв атома водорода от макромолекулы с последующим ее расщеплением и образованием нового радикала;

обрыв цепи.

При окислительной деструкции, например, полиэтилена уменьшается молекулярный вес полимера, кроме того в полиэтилене появляются карбонильные, карбоксильные, перекисные и другие кислородсодержащие группы. При взаимодействии свободных радикалов в процессе деструкции могут возникать и пространственные структуры, вызывающие резкое изменение свойств полимеров.

При окислительной деструкции галогенсодержащих полимеров, например поливинилхлорида, происходят два процесса: отщепление

хлористого водорода (дегидрохлорирование) и окислительная деструкция.

Окислительная деструкция всегда приводит к ухудшению свойств полимеров, поэтому защита полимеров от деструкции, которую принято называть *стабилизацией* полимеров, имеет очень большое значение.

От окислительной деструкции полимеры могут защитить соединения, способные дезактивировать свободный радикал по следующей схеме:



где  $A\cdot$  — устойчивый малоактивный радикал.

Соединения, защищающие полимеры от деструкции, называются *стабилизаторами*. В зависимости от характера деструктирующего процесса используют разные типы стабилизаторов:

1. Антиоксиданты — для замедления процессов окислительной деструкции. В качестве антиоксидантов применяют преимущественно фенолы, ароматические амины, сульфиды и меркаптаны. Часто применяют смеси антиоксидантов, например амины и сульфиды или фенолы и меркаптаны. В ряде случаев совместное действие стабилизаторов оказывается более эффективным, чем взятых порознь.

2. Фотостабилизаторы — для замедления деструкции под влиянием световой энергии (*фотохимической* деструкции). Для защиты полимеров от фотохимической деструкции применяются соединения, которые поглощают световую энергию и преобразуют ее таким образом, что излучаемая этими соединениями энергия не обладает интенсивностью исходной энергии и не опасна для полимера. Фотостабилизаторами являются сажа, бензофенон и его производные, соединения на основе салициловой кислоты и др.

3. Акцепторы низкомолекулярных продуктов расщепления. Деструкция некоторых полимеров сопровождается выделением веществ, которые ускоряют дальнейший процесс расщепления полимера. При деструкции поливинилхлорида выделяется хлористый водород, который действует автокаталитически на дальнейший процесс расщепления полимера. Замедлить деструкцию таких полимеров могут соединения, способные поглощать вещества, выделяющиеся из полимеров. Деструкцию поливинилхлорида замедляют поглощатели (акцепторы) хлористого водорода, например кальциевые, бариевые и другие соли жирных кислот, органические соединения олова и др.

Выбор стабилизаторов зависит от природы полимера и условий его эксплуатации. Часто для защиты полимеров от деструкции применяют стабилизаторы нескольких типов, например, в полимеры, эксплуатируемые в атмосферных условиях, вводятся антиоксиданты и фотостабилизаторы.

Под действием повышенных температур некоторые полимеры распадаются с образованием мономеров. Этот процесс называется *деполимеризацией*. Легче других деполимеризуются полимеры, в ко-

торых имеются четвертичные атомы углерода и отсутствуют группы, подверженные химическим превращениям при нагревании. Так, при термическом воздействии на полиметилметакрилат, в котором имеются четвертичные углероды, происходит деполимеризация с образованием  $\sim 90\%$  мономера; полиметилакрилат, в котором отсутствуют четвертичные углероды, расщепляется при термическом воздействии с образованием лишь около  $1\%$  мономера.

При нагревании полимеров, синтезированных из галогензамещенных углеводов, спиртов и нитрилов, в макромолекулах происходят химические превращения раньше, чем мог бы начаться процесс деполимеризации.



**М**ономерами для синтеза полимеров могут служить соединения, в которых присутствуют ненасыщенные связи или относительно неустойчивые циклы или соединения, содержащие не менее двух функциональных групп \* в одной молекуле (ОН, СООН,  $\text{NH}_2$  и т. д.), например гликоли ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  и др.), двухосновные кислоты ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  и др.), диаминны ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  и др.).

Полимеры, синтезированные из бифункциональных мономеров, линейны; мономеры с функциональностью больше двух образуют разветвленные или сетчатые полимеры. Пока не все бифункциональные соединения могут быть использованы для синтеза полимеров. По-видимому, по мере изыскания новых катализаторов все больший круг бифункциональных соединений будет участвовать в синтезе полимеров.

Основными методами синтеза полимеров являются полимеризация и поликонденсация.

*Полимеризация* — реакция соединения молекул мономера, приводящая к образованию макромолекул без выделения побочных продуктов. По составу мономер и полимер не различаются между собой.

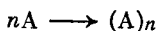
По механизму реакций полимеризационные процессы делятся на две группы: *цепные* и *ступенчатые*. Отличие между этими двумя группами процессов определяется химической природой промежуточных продуктов. Если промежуточные продукты нестабильны, живут короткое время, то полимеризация называется цепной; если промежуточные продукты достаточно стабильны и существуют сравнительно продолжительное время, то полимеризация называется ступенчатой.

*Поликонденсация* — реакция образования макромолекул из низкомолекулярных соединений, сопровождающаяся отщеплением побочных продуктов (вода, аммиак, хлористый водород и др.).

---

\* Реакционноспособные группы атомов (или отдельные атомы) в органических соединениях называются функциональными группами.

Уравнение цепной полимеризации в общем виде можно записать так:



Отличительной чертой цепных реакций является появление активных частиц, которые вызывают большое число (цепь) превращений неактивных молекул в каждом элементарном акте цепи.

Образующиеся в процессе полимеризации промежуточные продукты нестабильны, они существуют очень короткое время.

Процесс полимеризации, как правило, протекает с разрывом одних связей и возникновением других. В зависимости от условий реакции и природы мономеров может происходить гетеролитический разрыв с образованием ионов или гомолитическое расщепление с образованием свободных радикалов \*. Возникшие в реакционной среде радикалы и ионы являются активными частицами, возбуждающими процесс полимеризации.

Полимеризация, возбуждаемая свободными радикалами, называется *радикальной*, а возбуждаемая ионами — *ионной* или *каталитической*. В зависимости от заряда иона различают *катионную* и *анионную* полимеризацию. При катионной полимеризации растущие цепи представляют собой положительно заряженные частицы; при анионной полимеризации растущие цепи имеют отрицательный заряд.

В цепную полимеризацию легко вступают многие соединения, содержащие одну или несколько ненасыщенных связей, например этилен:



В образующейся полимерной цепи полиэтилена не содержится двойных связей. Мономеры с несколькими ненасыщенными связями образуют полимерные цепи, содержащие ненасыщенные связи, но их число меньше, чем в исходном мономере.

Соединения, содержащие двойные связи, могут отличаться по склонности к реакции полимеризации. Это различие зависит от величины дипольных моментов мономеров: чем ниже дипольный

---

\* При гомолитическом разрыве происходит разделение электронной пары, осуществляющей ковалентную связь, при этом у каждой из частиц, образующих молекулу, остается по одному неспаренному электрону, что приводит к появлению свободных радикалов — частиц, обладающих свободными валентностями.

При гетеролитическом разрыве ковалентной связи электронная пара, осуществляющая эту связь, целиком или частично остается у одного атома или группы атомов; в первом случае образуются ионы, а во втором — поляризованные комплексы.

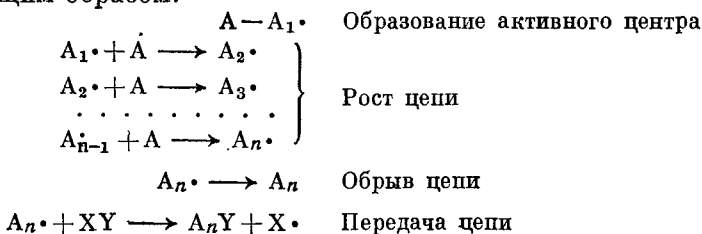
момент мономера, тем труднее происходит полимеризация такого соединения. Кроме дипольного момента склонность к полимеризации обусловлена способностью молекул поляризоваться.

Присутствие в мономере групп или атомов больших размеров создает пространственные затруднения, которые приводят к падению активности мономеров.

Цепная полимеризация протекает с огромной скоростью, почти мгновенно, так что почти сразу образуется большая молекула с конечным значением молекулярного веса.

Реакция цепной полимеризации состоит из нескольких элементарных актов: 1) образования активных центров — инициирования, 2) роста цепи и 3) ограничения роста цепи путем обрыва или передачи цепи.

Схематически элементарные акты могут быть изображены следующим образом:



Реакция образования активных центров протекает со сравнительно небольшой скоростью. Рост цепи происходит очень быстро и всегда сопровождается выделением тепла. Реакция обрыва цепи обычно происходит тоже с большой скоростью.

Чем больше превышает скорость роста цепи скорость ее обрыва, тем выше молекулярный вес образующейся макромолекулы.

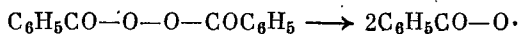
## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Соответственно факторам, вызывающим образование свободных радикалов, процессы полимеризации называются: 1) химически иницированной полимеризацией; 2) термической полимеризацией; 3) фотополимеризацией; 4) радиационной полимеризацией.

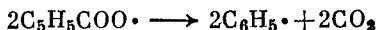
Наиболее широко распространены в промышленности процессы химически иницированной полимеризации.

### Инициирование

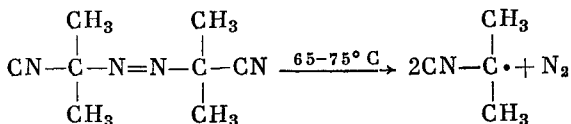
При химически иницированной полимеризации источником свободных радикалов являются *инициаторы*: органические перекиси, азо- и диазосоединения и некоторые другие вещества, которые при нагревании распадаются с образованием свободных радикалов, например, распад перекиси бензоила происходит следующим образом:



Эти свободные радикалы могут частично распадаться:



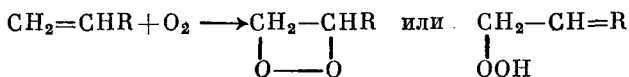
Динитрил азодиизомасляной кислоты образует свободные радикалы следующим образом:



Свободные радикалы взаимодействуют с молекулами мономера с образованием активных центров. При полимеризации этилена этот процесс протекает по схеме:



В некоторых процессах полимеризации в качестве инициатора применяется кислород. Установлено, что при взаимодействии мономеров с кислородом образуются перекисные соединения, которые могут распадаться на свободные радикалы. Взаимодействие непредельных соединений с кислородом может происходить следующим образом:

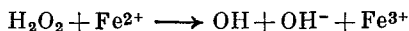


Свободные радикалы, образовавшиеся при распаде инициаторов, входят в состав молекул полимера, следовательно, инициаторы при полимеризации расходуются.

Количество инициатора, возбуждающее процесс полимеризации, невелико; в зависимости от рода инициатора и мономера оно может составлять тысячные доли процента от веса мономера и обычно не превышает 1%.

Распад инициаторов можно ускорить действием специальных веществ, вступающих в реакцию с инициаторами.

В качестве инициаторов применяют и окислительно-восстановительные системы, например перекись водорода в сочетании с солями двухвалентного железа:



Гидроксилы в состоянии свободных радикалов иницируют процесс полимеризации.

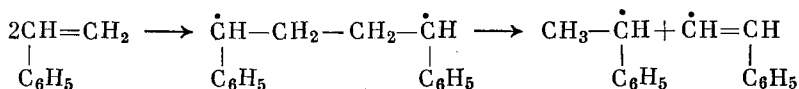
Восстановителями могут служить не только соли двухвалентного железа, но и другие соли металлов переменной валентности, оксикислоты, оксальдегиды, сульфиты, тиосульфаты и др. Эти соединения понижают энергию активации расщепления перекисных и гидроперекисных соединений; их называют *проторами*.

Стадия иницирования состоит из двух актов: распада молекул инициатора с образованием свободных радикалов и последующего

взаимодействия свободных радикалов с молекулами мономера. В результате этого взаимодействия образуется активный центр, который возбуждает реакцию полимеризации.

Образование свободных радикалов из инициаторов происходит медленнее, чем образование активных центров, поэтому первая реакция и определяет общую скорость процесса полимеризации.

При термической полимеризации свободные радикалы образуются из мономеров под действием тепла. Образование радикалов в этом процессе может быть представлено следующей схемой:



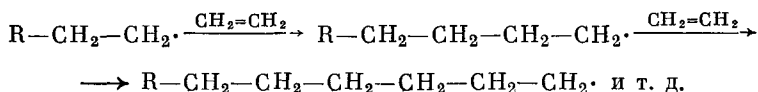
При фотохимической полимеризации молекула мономера поглощает квант световой энергии  $h\nu$  ( $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота колебаний), переходит в возбужденное состояние и превращается в радикал.

При радиационной полимеризации свободные радикалы образуются тоже из молекул мономера.

### Рост цепи

Свободные радикалы взаимодействуют с молекулами мономера с образованием активных центров, к которым с большой скоростью присоединяются многие молекулы мономера, конечным итогом этого процесса является макромолекула. Растущая молекула с момента своего возникновения и до завершения процесса роста представляет собой свободный радикал.

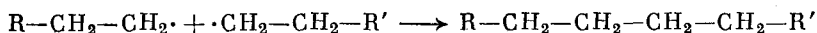
Рост цепи при полимеризации этилена происходит следующим образом:



### Обрыв цепи

Обрыв цепи происходит в результате взаимодействия двух свободных радикалов. Эти радикалы могут реагировать между собой двумя путями.

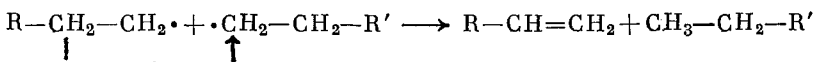
1. Два свободных радикала соединяются при сближении между собой активными концами с образованием макромолекулы:



Этот случай обрыва цепи называется *рекомбинацией*.

2. Два свободных радикала взаимодействуют между собой с отрывом атома водорода от одного из них и передачей его другому;

при этом образуются две макромолекулы, в одной из них содержится двойная связь:

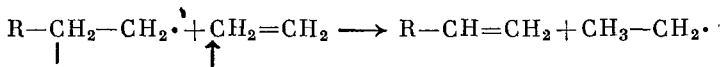


Эта реакция называется *диспропорционированием*.

### Передача цепи

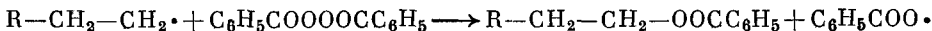
Растущая цепь может взаимодействовать со многими молекулами, присутствующими в реакционной среде: 1) мономера, 2) инициатора, 3) полимера и 4) растворителя. При этом она превращается в макромолекулу; одновременно возникает новый свободный радикал из молекул, присутствующих в реакционной среде. Степенью активности нового радикала определяется дальнейший ход процесса. Эта реакция называется *передачей цепи*, примеры таких реакций приведены ниже.

#### 1. Передача цепи на мономер



В результате этой реакции образуется макромолекула полимера и начинается новая цепь.

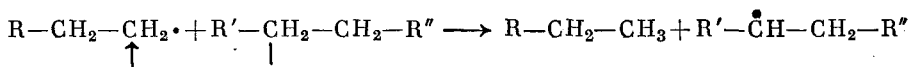
#### 2. Передача цепи на инициатор



#### 3. Передача цепи на растворитель \*



#### 4. Передача цепи на полимер



Новый активный центр образует боковую ветвь.

Реакции передачи цепи приводят к снижению молекулярного веса полимера.

С помощью некоторых веществ, способных участвовать в реакциях передачи цепи, можно получать полимер с заданным средним молекулярным весом. Такие вещества называются *регуляторами*. При соударениях с растущей цепью регулятор превращается

\* Эта реакция названа *теломеризацией*. Теломеризация — цепная реакция непредельных соединений (мономеров) с передатчиком цепи реакции (телогеном). В результате теломеризации образуется смесь продуктов различного молекулярного веса (теломеров), молекулы которых построены из молекул мономеров и концевых групп, представляющих собой фрагменты телогена.

Реакциями теломеризации получают некоторые мономеры, например аминокислоты, являющиеся исходными соединениями для получения полиамидов.

в свободный радикал, а растущая цепь в макромолекулу, в результате чего ограничивается дальнейший рост макромолекулы.

Регуляторами может служить ряд соединений, в частности для этих целей используют меркаптаны. С увеличением концентрации регулятора молекулярный вес полимера уменьшается.<sup>†</sup>

Некоторые вещества при соударениях с растущей цепью образуют радикалы с низкой реакционной способностью. Они не инициируют рост новых макромолекул, обрывая таким образом дальнейший процесс полимеризации. В этих случаях процесс полимеризации может замедлиться или совсем прекратиться. Соединения, замедляющие реакцию полимеризации, называются *замедлителями*, а прекращающие процесс полимеризации на какое-то время или совсем — *ингибиторами*.<sup>†</sup>

Ингибирующее действие оказывают многие органические и неорганические соединения, в частности многоатомные фенолы (гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол) и др.

Чтобы предотвратить самопроизвольный процесс полимеризации при хранении легкополимеризующихся мономеров, например стирола, к ним добавляют 0,1—1% ингибитора.

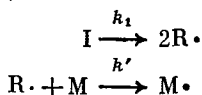
### Кинетика радикальной полимеризации

При проведении процесса полимеризации необходимо знать не только механизм, но и кинетику процесса\*.

В этом разделе будут рассмотрены скорости элементарных актов процесса инициированной полимеризации и их влияние на суммарную скорость процесса в зависимости от концентрации инициатора в реакционной среде, концентрации мономера и растущих цепей.

При помощи кинетических уравнений можно определить среднюю степень полимеризации.

1. Иницирование реакции происходит в результате взаимодействия свободных радикалов с мономером:



$\text{I}^*$  — молекула инициатора;  $\text{R}\cdot$  — свободные радикалы, образующиеся при разложении молекулы инициатора;  $\text{M}$  — мономер;  $\text{M}\cdot$  — растущая цепь;  $k_1$  — константа скорости разложения инициатора;  $k'$  — собственно константа инициирования.

В связи с тем, что константа инициирования  $k'$  больше константы скорости разложения инициатора  $k_1$ , скорость образования активных центров — растущих цепей  $\text{M}\cdot$  определяется величиной  $k_1$ , которая названа константой инициирования. Скорость реакции инициирования выражается уравнением:

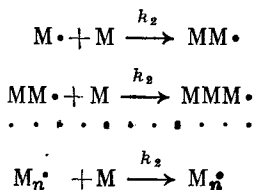
$$v_{\text{ин}} = k_1 [\text{I}]$$

$[\text{I}]$  — концентрация инициатора.

\* Кинетика — это учение о скоростях реакций.

Следовательно, скорость инициирования пропорциональна концентрации инициатора в реакционной среде.

2. Рост цепи происходит в результате взаимодействия активных центров растущей цепи с молекулами мономера по схеме:



Скорость этой реакции выражается уравнением:

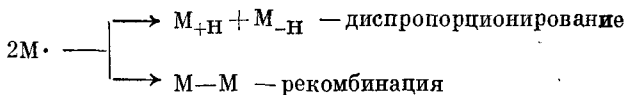
$$v_p = k_2 [\text{M}\cdot] [\text{M}]$$

$v_p$  — скорость роста цепи;  $k_2$  — константа скорости реакции роста цепи;  $[\text{M}\cdot]$  — концентрация растущих цепей;  $[\text{M}]$  — концентрация мономера.

Основная масса мономера расходуется в процессе роста цепи, следовательно, скорость реакции роста цепи совпадает со скоростью полимеризации, поэтому суммарная скорость полимеризации может быть выражена следующим образом:

$$v = v_p = k_2 [\text{M}\cdot] [\text{M}]$$

3. Обрыв цепи происходит при взаимодействии между собой двух растущих цепей путем рекомбинации или диспропорционирования:



Скорость реакции обрыва

$$v_o = k_3 [\text{M}\cdot] [\text{M}\cdot] = k_3 [\text{M}\cdot]^2$$

Скорость обрыва цепи пропорциональна квадрату концентрации растущих цепей.

После начала реакции полимеризации одновременно с возникновением активных центров — растущих цепей — происходит исчезновение растущих цепей за счет реакции обрыва. Через небольшой промежуток времени после начала реакции скорость образования растущих цепей становится равной скорости их исчезновения:

$$v_{\text{ин}} = v_o \quad \text{и} \quad k_1 [\text{I}] = k_3 [\text{M}\cdot]^2$$

Это равенство позволяет определить скорость реакции роста цепи, которая, как это было показано выше, равна суммарной скорости полимеризации.

Из последнего равенства находим значение  $[\text{M}\cdot]$  — концентрации растущих цепей и, подставив полученное значение в уравнение



реакции суммарной скорости полимеризации, получим следующее выражение:

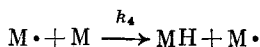
$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} \cdot [I] \cdot [M] = k_2 \left( \frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

Если в приведенной формуле величину  $k_2 \left( \frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2}$  выразить константой суммарной скорости реакции  $K$ , то эта формула примет следующий вид:

$$I = K [I]^{1/2} [M]$$

Из полученного выражения следует, что суммарная скорость радикальной полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени  $1/2$  и концентрации мономера в степени 1.

Из уравнений кинетики реакции полимеризации может быть найдена средняя степень полимеризации, но для этой цели недостаточно знать скорости реакций инициирования, роста цепи и обрыва цепи, так как в процессе полимеризации происходит и реакция передачи цепи:



$MN$  — неактивный полимер.

Скорость этой реакции может быть выражена следующим образом:

$$v_{\text{пер}} = k_4 [M \cdot] [M]$$

$k_4$  — константа скорости передачи цепи на мономер.

Протекание реакции передачи цепи на мономер сказывается только в уменьшении молекулярного веса. Общая скорость полимеризации не зависит от реакции передачи цепи на мономер, так как концентрация растущих цепей при этом не изменяется. Это положение справедливо в том случае, когда активность вновь образовавшихся радикалов не отличается от активности исходных растущих цепей.

Средний размер полимерной цепи можно определить исходя из того, что число звеньев в этой цепи равняется отношению скорости роста цепи к сумме скоростей реакций, приводящих к ограничению роста цепи:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_o + v_{\text{пер}}}$$

где  $\bar{P}$  — средняя степень полимеризации. Путем подстановок и преобразований среднюю степень полимеризации можно определить из следующего уравнения:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_3}{k_2^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + \frac{k_4}{k_2}$$

Зависимость средней степени полимеризации от концентрации инициатора выражается уравнением

$$\bar{P} = k'' \frac{1}{\sqrt{[I]}}$$

которое свидетельствует о том, что средняя степень полимеризации изменяется обратно пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

**Влияние некоторых факторов на процесс радикальной полимеризации**

**Влияние температуры.** С повышением температуры процесса возрастает скорость полимеризации (рис. 5). Молекулярный вес полимера с повышением температуры понижается

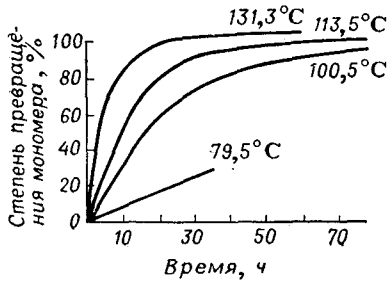


Рис. 5. Кинетика полимеризации стирола при разных температурах.

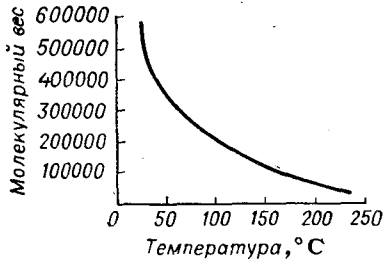


Рис. 6. Зависимость молекулярного веса полиметилметакрилата от температуры полимеризации.

(рис. 6). Повышение температуры полимеризации увеличивает полидисперсность полимера, особенно при полимеризации в отсутствие растворителей.

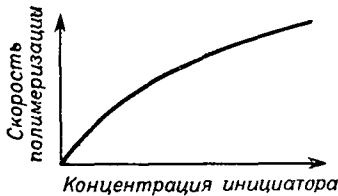


Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора.

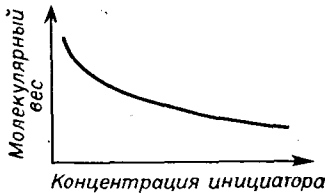


Рис. 8. Зависимость молекулярного веса полимера от концентрации инициатора.

**Влияние концентрации инициатора.** С увеличением концентрации инициатора возрастает скорость полимеризации (рис. 7). Молекулярный вес полимера с увеличением концентрации инициатора понижается (рис. 8).

Скорость полимеризации зависит также и от природы инициаторов, различные инициаторы действуют неодинаково. Это объясняется некоторыми исследователями разными способностями инициаторов образовывать свободные радикалы.

**Влияние концентрации мономера.** При полимеризации мономеров в растворителях скорость процесса возрастает с увеличением концентрации мономера (рис. 9). Молекулярный вес полимера увеличивается с ростом концентрации мономера.

**Влияние давления.** Сравнительно небольшие изменения давления (десятки атмосфер), практически не влияют ни на скорость процесса, ни на молекулярный вес; при высоких давлениях, порядка 1000 ат и выше, увеличение давления вызывает повышение скорости процесса и увеличение молекулярного веса полимера.

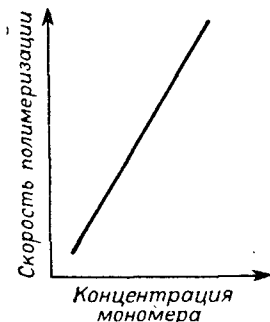
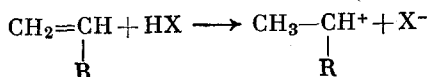


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера.

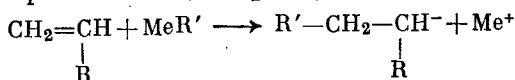
## ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ионная полимеризация возбуждается ионами, образующимися в присутствии катализаторов. Цепная ионная полимеризация состоит из элементарных актов: 1) образование активных центров, 2) рост цепи и 3) ограничение роста цепи.

В зависимости от характера катализатора активные центры могут иметь положительный или отрицательный заряд, соответственно полимеризацию называют *катионной* или *анионной*. Органические ионы, образующиеся при взаимодействии мономеров с катализатором, несущие положительный заряд на атоме углерода, названы *карбокатионами*, например:



Органические ионы, несущие на атоме углерода отрицательный заряд, названы *карбанионами*, например:



(MeR' — металлорганический катализатор).

Органические ионы, возникшие при взаимодействии катализаторов с мономерами, связаны электростатическими силами с ионами противоположного заряда — противоионами, образованными катализаторами. Эти активные частицы могут существовать в разных

состояниях: поляризованной молекулы  $\sim \text{C}^- - \text{V}^+$  ионной пары ( $\sim \text{C}^-$ ,  $\text{V}^+$ ) и свободных ионов ( $\sim \text{C}^- + \text{V}^+$ ).

Ионизированные органические соединения в большинстве случаев представляют собой равновесные системы ионная пара  $\rightleftharpoons$  свободные ионы.

Обычно ионная полимеризация протекает в жидкой среде — в растворителе. Полярность растворителя оказывает существенное влияние на скорость полимеризации; с увеличением полярности растворителя возрастает скорость процесса. Многие мономеры способны вступать в реакцию по механизму цепной ионной полимеризации (незамещенные олефины, олефины с полярными заместителями и др.).

По механизму ионной полимеризации происходит в промышленных процессах получение ряда полимеров: полиэтилена высокой плотности, полипропилена, полиизобутилена и др.

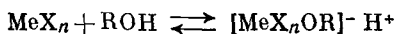
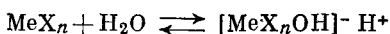
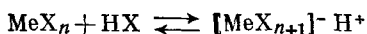
### Катионная полимеризация

Катализаторами катионной полимеризации являются кислоты и галогениды металлов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TeCl}_3$  и т. п.).

Галогениды металлов способны стать возбудителями полимеризации только в том случае, если одновременно в системе присутствуют определенные вещества — *сокатализаторы*. Сокатализаторами являются, например, вода, спирты и органические кислоты в очень малых концентрациях.

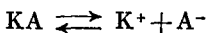
При взаимодействии катализаторов с сокатализаторами образуются координационные комплексы, способные в определенных условиях образовывать ионы, следовательно, катализатором полимеризации является весь комплекс.

Взаимодействие катализаторов и сокатализаторов схематически можно изобразить следующими реакциями:

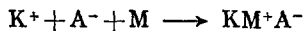


Элементарные акты катионной полимеризации можно схематически изобразить следующим образом:

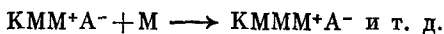
Ионизация катализатора



Образование активного центра — при взаимодействии ионизированного катализатора с мономером:



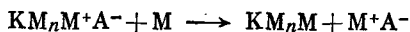
Рост цепи — путем присоединения молекул мономера к активному центру



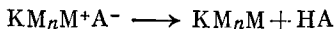
В этом процессе активный центр перемещается к концу цепи.

Ограничение роста цепи

а) передача цепи на мономер



б) отрыв водорода с конца растущей цепи и присоединение к противоиону



### Анионная полимеризация

Типичными катализаторами анионной полимеризации являются щелочные металлы и их растворы в аммиаке, амиды щелочных металлов, металлоорганические соединения щелочных металлов и др.

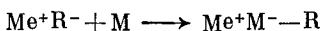
Механизм анионной полимеризации аналогичен механизму катионной. В отличие от катионной полимеризации, вода и ряд других соединений дезактивируют катализаторы, поэтому сырье должно быть сухим и не должно содержать примесей.

В зависимости от природы катализатора и среды возможны несколько типов образования активных центров анионной полимеризации:

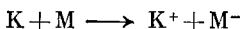
- 1) взаимодействие мономера со свободными анионами:



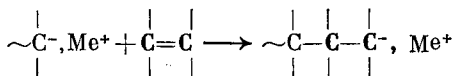
- 2) взаимодействие мономера с металлоорганическим соединением:



- 3) перенос электрона катализатора на мономер



В процессе роста цепи связь макроиона с противоионом не разрушается. Присоединение молекулы мономера к растущему макроиону заключается во внедрении ее между противоположно заряженными ионами и перемещением заряда в новое звено:



Отличие анионной полимеризации от катионной заключается в том, что в процессе роста цепи образуются достаточно устойчивые соединения, представляющие собой систему макроанион — катион, названные *живущими* полимерами. Живущий полимер способен инициировать процесс полимеризации.

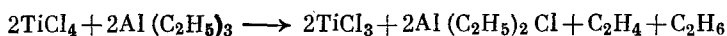
### Координационно-ионная полимеризация

Известны катализаторы, отличающиеся механизмом возбуждения процессов полимеризации от катализаторов катионных и анионных процессов полимеризации. Эти катализаторы связывают мономеры в координационные комплексы, образование которых происходит без разрыва двойной связи в мономере. Подобные процессы названы *координационно-ионной* полимеризацией. Полимеры, полученные с помощью этих катализаторов, имеют *стереорегулярное*

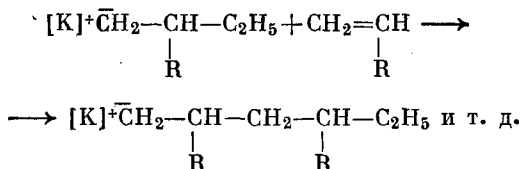
строение. Процессы полимеризации, которые приводят к образованию *стереорегулярных полимеров*, называют стереоспецифическими.

Примером катализаторов, в присутствии которых полимеризация протекает по координационно-ионному механизму, могут служить катализаторы Циглера — Натта, которые представляют собой комплексы, образованные металлорганическими соединениями металлов I—III групп и хлоридами металлов IV—VII групп с переходной валентностью. Типичным представителем этой группы катализаторов является продукт взаимодействия четыреххлористого титана и триэтилалюминия.

При смешении растворов этих соединений в углеводородах происходит восстановление четыреххлористого титана до треххлористого, при этом из раствора выпадает коричневый кристаллический осадок:



Осадок представляет собой комплексное соединение. Оба компонента катализатора, образующие комплекс, играют в нем активную роль. Этот комплекс инициирует процесс полимеризации, протекающий с большой скоростью, при этом образуются стереорегулярные полимеры. Схематически рост цепи при внедрении мономера по связи титан — углерод может быть представлен следующим образом:



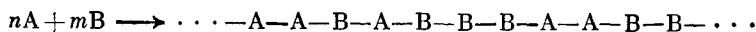
$[\text{K}]^+$  — катализаторный комплекс, координационно связанный с мономером.

Ограничение роста цепи может произойти в результате передачи цепи молекуле мономера или каталитическому комплексу.

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Процесс совместной полимеризации двух или нескольких разных мономеров называется *сополимеризацией*, а получаемое при этом высокомолекулярное соединение — *сополимером*.

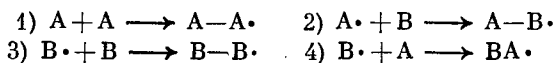
Сополимеризация двух мономеров происходит по следующей схеме:



В большинстве случаев сополимеры имеют нерегулярное строение, элементарные звенья расположены в них хаотически.

Изменяя соотношение между мономерами, можно получать высокомолекулярные соединения с разными свойствами.

Реакция роста цепи при совместной полимеризации двух мономеров может происходить в нескольких направлениях:



Пути роста цепей зависят от активности мономеров; при разной реакционной способности мономеров будут протекать все четыре реакции, но с разной скоростью. В некоторых смесях мономеров может протекать преимущественно полимеризация лишь одного мономера, при этом образуются в основном гомополимеры, т. е. полимеры из одинаковых по химическому составу звеньев.

Как правило, составы исходной смеси мономеров и сополимера различаются между собой. В процессе совместной полимеризации разных мономеров их концентрации в смеси меняются, поэтому меняется и состав сополимера, в результате чего конечный продукт совместной полимеризации неоднороден не только по молекулярному весу, но и по составу макромолекул.

Известны способы, с помощью которых могут быть получены сополимеры заданного состава; например, можно в процессе сополимеризации непрерывно добавлять более активный мономер, поддерживая постоянной его концентрацию в реакционной смеси.

Активность мономеров при раздельной и совместной полимеризации различна. Скорость полимеризации винилацетата значительно выше скорости полимеризации стирола, при совместной полимеризации этих мономеров реакционная способность стирола становится значительно выше реакционной способности винилацетата. Малевинный ангидрид не полимеризуется в обычных условиях, однако в смеси со стиролом, винилацетатом и другими мономерами он образует сополимеры. Реакционная способность мономеров при совместной полимеризации, как и в случае их раздельной полимеризации, зависит от их строения.

При сополимеризации мономеров с одинаковой или близкой реакционной способностью или мономеров, содержащих заместители, один из которых является донором электронов, а другой их акцептором, состав макромолекул сополимера близок к мольному составу исходной смеси мономеров.

Совместная полимеризация может протекать по радикальному и ионному механизму, но составы сополимеров, полученных этими методами из одинаковых смесей мономеров, различаются между собой. Это объясняется разной реакционной способностью мономеров в процессах радикальной и ионной полимеризации.

Свойства сополимеров отличаются от свойств смеси полимеров такого же состава. Путем сополимеризации можно получать высокомолекулярные соединения с нужными свойствами: растворимостью, эластичностью, температурой размягчения, способностью окрашиваться и др. Небольшое содержание винилацетатных групп в полиэтиленовой цепи повышает эластичность сополимера по сравнению с полиэтиленом.

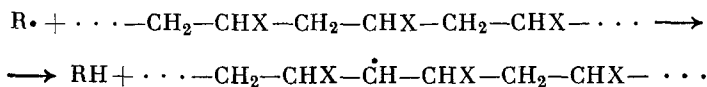
Промышленностью выпускаются сополимеры стирола с нитрилом акриловой кислоты, стирола с метилметакрилатом и большое число других.

Сополимеризация методом прививки. Сополимеризация методом прививки представляет собой процесс присоединения к звеньям основной цепи какого-нибудь полимера боковых ветвей (макромолекул) другого полимера.

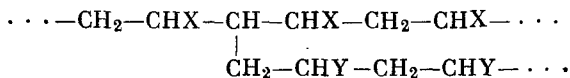
В привитых сополимерах сочетаются не только свойства исходных полимеров, но и появляются некоторые новые свойства.

Способы получения привитых сополимеров разнообразны, часто в этих процессах используются реакции передачи цепи с превращением полимерных молекул в макрорадикалы. Если в реакционной среде присутствует полимер, мономер и инициатор, процесс протекает следующим образом:

1) При взаимодействии радикала, образовавшегося из инициатора, с полимерной макромолекулой образуется макрорадикал



2) Макрорадикал возбуждает полимеризацию мономера  $CH_2=CHY$  с образованием боковых ветвей



Этим способом получены разнообразные привитые сополимеры: поливинилацетат с полиакрилонитрильными боковыми ветвями, полистирол с поливинилхлоридными боковыми ветвями и др.

Скорость реакции передачи цепи на полимер зависит от подвижности атомов, входящих в состав полимерной молекулы, поэтому в состав полимерной молекулы часто вводят атомы или группы с повышенной подвижностью, например бром, бензоатные группы.

Макрорадикалы можно получать и из полимеров, содержащих легкорасщепляющиеся группы, например перекисные.

Макрорадикалы образуются и из полимеров, содержащих легкоподвижные замещающие атомы или группы под действием различных ионизирующих излучений, а при отсутствии легкоподвижных атомов или групп — только под действием  $\gamma$ -лучей.

Привитые сополимеры могут быть получены при взаимодействии полимеров, содержащих двойную связь (место прививки боковых ветвей), с мономерами винильного ряда, например, при сополимеризации каучуков со стиролом получают привитой сополимер (ударопрочный полистирол), имеющий большое практическое значение.

В процессах привитой сополимеризации реакция идет не только в направлении прививки, но одновременно происходит и полимеризация мономера с образованием гомополимера; следовательно,

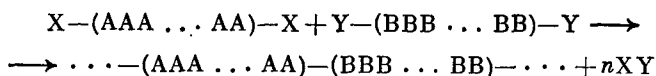


конечные продукты реакции представляют собой смеси, состоящие из привитого сополимера, гомополимера и неизмененного исходного полимера.

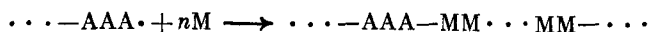
**Б л о к - с о п о л и м е р и з а ц и я.** Блок-сополимеризация представляет собой процесс образования высокомолекулярного соединения из нескольких исходных гомополимерных веществ или смеси гомополимеров и мономеров.

Блок-сополимеры могут быть получены разными методами, например:

1. Из олигомеров за счет взаимодействия концевых групп



2. Путем иницирования полимеризации мономеров макрорадикалами (например, «живущим» полимером)



3. Взаимодействием макрорадикалов разных полимеров, образующихся при интенсивном механическом воздействии. Например, в процессе вальцевания каучука совместно с полистиролом макромолекулы разрушают и получают макрорадикалы, при взаимодействии которых образуются блок-сополимеры. Этот способ называется *механохимическим*. Конечный продукт механохимической обработки неоднороден, он состоит из блок-сополимера и исходных полимеров. Механохимическим способом получают из каучука и полистирола ударопрочный полистирол.

Качество привитых сополимеров выше, чем блок-сополимеров, полученных механохимическим методом, они более однородны и обладают более высокими механическими свойствами.

## СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Существуют следующие способы полимеризации:

1. Блочная — полимеризация в массе мономера.
2. Эмульсионная — полимеризация мономеров (нерастворимых или с незначительной растворимостью в воде) в мицеллах эмульгаторов, диспергированных в воде.
3. Суспензионная — полимеризация мономера, диспергированного в воде в виде сравнительно крупных капель.
4. В растворе — полимеризация мономера в среде, являющейся растворителем мономера.
5. В твердой фазе — полимеризация мономера, находящегося в твердом состоянии.

Среда, в которой протекает полимеризация мономера, оказывает существенное влияние на физико-химические особенности процесса (кинетику реакции и др.) и свойства полимеров. Разные способы полимеризации существенно отличаются между собой и методами выделения полимеров. При блочном методе отсутствует посторонняя

среда и конечным продуктом полимеризации является готовый полимер. При полимеризации мономера в водной среде или в растворителе необходимо выделить полимер из среды, в которой он образовался, и, как правило, очистить от примесей, ухудшающих его свойства.

Способ полимеризации оказывает очень большое влияние на аппаратное оформление и технико-экономические показатели технологического процесса производства полимеров. Первые четыре способа широко используются в промышленных процессах производства полимеров, полимеризация в твердой фазе еще не получила промышленного развития.

### **Блочная полимеризация**

Блочная полимеризация протекает в массе мономера в отсутствие растворителей и дисперсионных сред.

Полимеризация мономера в массе может происходить под действием химических инициаторов, тепла и света. При блочной полимеризации затруднен отвод тепла, поэтому температура реакционной массы неоднородна, вследствие чего неоднороден и полимер. Для уменьшения неоднородности полимера процесс полимеризации проводят с небольшой скоростью.

Способом блочной полимеризации изготавливают органические стекла.

Широко используется блочный метод полимеризации при производстве полистирола и его сополимеров с каучуком.

### **Эмульсионная полимеризация**

При эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды обычно применяется водный раствор эмульгаторов. Мономер диспергируется в водной фазе в виде мельчайших капель диаметром в несколько сотых микрона. Эмульгаторы образуют на поверхности капель мономера пленки, придающие устойчивость эмульсии.

В качестве эмульгаторов обычно используют мыла, молекулы которых состоят из углеводородных цепей и полярных групп. Эмульгаторы плохо растворяются в воде, поэтому они образуют не только молекулярную дисперсию, но и мицеллы, состоящие из многих молекул, диаметром 40—100 Å. В мицеллах молекулы эмульгатора ориентированы полярными группами наружу, а углеводородными цепями внутрь. Внутри мицелл растворяется мономер. В зависимости от концентрации раствора могут образовываться круглые или пластинчатые мицеллы, их строение изображено на рис. 10.

Эмульсия мономера в воде до начала полимеризации представляет собой сложную систему, состоящую из истинного водного раствора эмульгатора, мицелл эмульгатора, содержащих растворенный

мономер, и капелек мономера \*. Процесс эмульсионной полимеризации схематически изображен на рис. 11.

По современным представлениям, полимеризация начинается в мицеллах эмульгатора, в которых содержится растворенный мономер, и протекает в объеме независимых друг от друга частиц, состо-

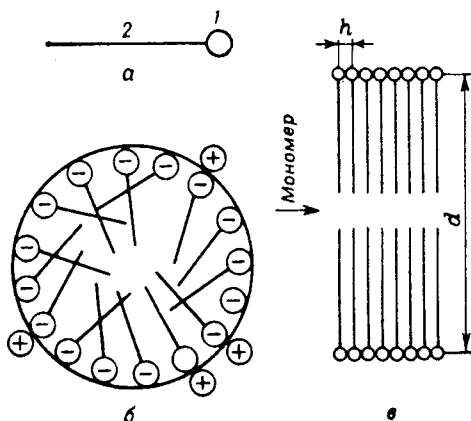


Рис 10. Строение мицелл:

а — схематическое изображение молекулы мыла (1 — полярная гидрофильная группа; 2 — гидрофобная углеводородная цепь); б — строение круглой (ионной) мицеллы; в — поперечное сечение пластинчатой мицеллы (расстояние  $d$  несколько больше удвоенной длины молекулы мыла).

ящих из мономера и полимера, размером 500—1500 Å. Концентрация мономера в этих полимерно-мономерных частицах сохраняется постоянной до наступления завершающей стадии полимеризации. Это объясняется тем, что мономер, диспергированный в виде капель, диффундирует через водную фазу в эти частицы, следовательно, они являются резервуаром, из которого мономер поступает в полимерно-мономерные частицы. К концу процесса полимеризации капли мономера исчезают. В процессе образования полимерно-мономерных частиц мицеллы эмульгатора расходятся на образование пленок на полимерно-мономерных частицах. После превращения при-

мерно 10—20% мономера в полимер мицеллы эмульгатора полностью исчезают.

В каплях мономера полимеризации не происходит.

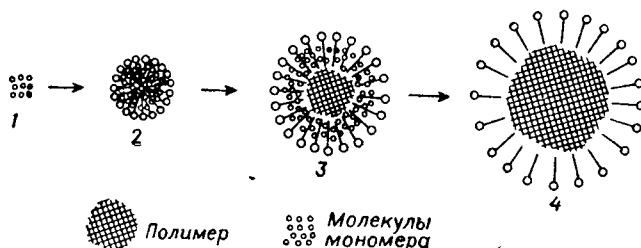


Рис. 11. Схематическое изображение эмульсионной полимеризации:

1 — молекулы мономера; 2 — раствор мономера в мицелле; 3 — полимерно-мономерная частица; 4 — коллоидная частица латекса.

В конце процесса полимеризации система представляет собой латекс, в котором твердые частицы полимера покрыты пленками эмульгаторов. Размеры латексных частиц в процессе полимеризации увеличиваются. Полимер выделяют из латекса добавлением электролитов, разрушающих коллоидную систему.

\* Эмульсии мономеров, обладающих некоторой растворимостью в воде (винилхлорид и др.), содержат в водной фазе и молекулы мономера.

В качестве инициаторов эмульсионной полимеризации применяют водорастворимые перекиси (персульфаты калия, аммония и др.) и окислительно-восстановительные системы.

Величина pH среды влияет на стабильность эмульсии. Для поддержания заданного pH добавляют буферные соли (бикарбонаты, фосфаты и др.).

На кинетику эмульсионной полимеризации влияют многие факторы, в том числе концентрация и природа эмульгатора, концентрация мономера (соотношение фаз), скорость и способ перемешивания.

С увеличением концентрации эмульгаторов увеличивается скорость полимеризации; молекулярный вес полимера, достигнув определенной величины, в дальнейшем не изменяется. Молекулярный вес полимера мало зависит от природы эмульгатора. Для его регулирования добавляют меркаптаны.

Процесс эмульсионной полимеризации протекает с большой скоростью, он превышает скорость полимеризации в гомогенной среде. Полимеры, полученные этим способом, характеризуются высоким молекулярным весом и меньшей полидисперсностью. Более высокий молекулярный вес полимеров, получаемых при эмульсионной полимеризации, по сравнению с полимерами, полученными другими методами, объясняется тем, что в каждой латексной частице содержится незначительное число растущих цепей, поэтому вероятность столкновения свободных радикалов понижена, соответственно, замедлена и скорость реакции обрыва цепей.

Скорость эмульсионной полимеризации не зависит от общего количества мономера, она зависит от числа частиц в системе. С уменьшением размеров латексных частиц, а следовательно, увеличением их числа и суммарной поверхности, скорость полимеризации повышается.

С увеличением концентрации инициаторов растет скорость полимеризации; при небольших концентрациях инициаторов скорость полимеризации прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Высокая скорость эмульсионной полимеризации и применение активных инициаторов позволяют проводить эмульсионную полимеризацию при низких температурах.

Существенный недостаток эмульсионной полимеризации — загрязнение полимера остатками эмульгатора, который, являясь электролитом, значительно ухудшает диэлектрические свойства полимеров.

Эмульсионной полимеризацией получают некоторые марки полистирола, поливинилхлорида, каучуков и других полимеров.

### Суспензионная полимеризация

При этом способе полимеризации мономер диспергируется в воде. При суспензионной полимеризации размеры капель мономера в водной фазе значительно больше (0,1—5 мм), чем при эмульсионной;

кроме того, инициаторы растворяются в мономере, а не в водной фазе.

Вследствие того что инициаторы, применяемые при суспензионной полимеризации, растворимы в мономере, полимеризация протекает в каплях мономера. Закономерности суспензионной полимеризации аналогичны закономерностям блочной полимеризации.

Существенным преимуществом суспензионной полимеризации по сравнению с блочной является более благоприятный отвод реакционного тепла благодаря тому, что каждая капля мономера окружена водной фазой. Количество воды в системе почти не влияет на ход полимеризации.

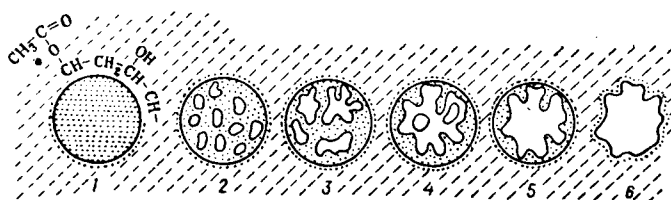


Рис. 12. Механизм образования и роста частиц полимера в процессе суспензионной полимеризации:

1 — капля мономера; 2 — мелкие разрозненные первичные частицы; 3 — агрегаты частиц; 4 — пористый микроблок, набухающий в мономере; 5 — микроблок в момент исчезновения жидкой фазы; 6 — монолитный микроблок.

Для придания устойчивости системе при суспензионной полимеризации используются водорастворимые полимерные вещества (поливиниловый спирт, желатина и др.), которые принято называть *стабилизаторами*. Эту функцию могут выполнять и нерастворимые неорганические вещества, например некоторые глины, окиси и др.

Стабилизаторы, которые применяются в сравнительно небольших количествах, образуют на поверхности капель мономера защитные адсорбционные слои, предотвращающие слипание капель между собой. Энергичное перемешивание оказывает диспергирующее действие.

Механизм образования и роста частиц полимера в каждой капле мономера схематически изображен на рис. 12. Вначале образуются в каплях мономера 1 мелкие разрозненные первичные частицы полимера 2, которые при конверсии 20—30% становятся липкими и образуют агрегаты 3. Затем образуется микроблок 4, но наряду с ним существует еще и жидкая фаза. В результате набухания полимера в мономере жидкая фаза исчезает и образуется монолитный микроблок 6, окруженный на поверхности защитным коллоидом.

После окончания процесса полимеризации образуются довольно крупные (0,5—1 мм) частицы полимера, которые легко отделяются от водной фазы без специальной коагуляции. Стабилизаторы легко отмываются и практически отсутствуют в готовом полимере.

Частицы полимера имеют форму бисера — гранул, поэтому суспензионный метод полимеризации имеет еще и другие наименования: капельный, гранульный, бисерный.

Отличительные особенности эмульсионного и суспензионного методов полимеризации винилхлорида приведены ниже:

	Суспензионный метод (периодический)	Эмульсионный метод (периодический или непрерывный)
Количество эмульгатора или суспендирующего агента, % . . .	0,1—0,5	2—5
Тип катализатора . . . . .	Растворимые в винилхлориде органические перекиси и азосоединения	Растворимые в воде неорганические перекиси или персульфаты
Центры полимеризации . . . . .	Капли мономера	Мицеллы эмульгаторов и водный раствор винилхлорида
Интенсивность перемешивания	Большая	Небольшая
Размеры частиц . . . . .	До 600 мк	0,05—0,5 мк
Возможность получения высокомолекулярных полимеров . . .	Относительно небольшая	Относительно большая

### Полимеризация в растворителях

При полимеризации мономеров в растворителях возможны два случая: 1) в растворителе растворимы и мономер и полимер (лаковый способ) и 2) в растворителе растворим только мономер, а образующийся полимер нерастворим.

При лаковом способе полимер выделяют охлаждением раствора или отгонкой растворителя. При втором способе полимер отделяют от жидкости фильтрованием, центрифугированием, отгонкой.

Растворитель, используемый для процессов полимеризации, не должен содержать примесей, влияющих на течение процесса полимеризации. В растворителях проводят, например, полимеризацию этилена в присутствии катализаторов Циглера — Натта или окисных катализаторов (окиси хрома и некоторых других металлов).

### Полимеризация в твердой фазе

Многие мономеры полимеризуются при температуре ниже температуры плавления или около этой температуры, или в стадии перехода из твердого состояния в жидкое.

По скорости полимеризации в твердом теле эти процессы могут быть разделены на медленные и быстрые.

Полимеризация в твердом теле при температуре ниже температуры плавления происходит медленнее, чем в жидком мономере или его растворах. При этих процессах конверсия мономера, как правило, не превышает 50%.

Скорость полимеризации резко возрастает при проведении реакции в стадии некоторых фазовых превращений мономеров: плавлении, затвердевании и полиморфных превращениях; например, твердые застеклованные пленки мономеров, образовавшиеся на сильно охлажденных стенках (от  $-160$  до  $-100^\circ\text{C}$ ), содержащие инициаторы, полимеризуются мгновенно, с взрывной скоростью. Доказано, что этот процесс взрывной полимеризации происходит в момент перехода мономера из стеклообразного состояния в кристаллическое, при этом конверсия мономера приближается к  $100\%$ .

## Глава 4

### СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При ступенчатой полимеризации подобно реакциям цепной полимеризации образование макромолекул происходит без изменения элементарного состава реагирующих веществ, поэтому схематически эта реакция может быть выражена следующим образом:



Механизм ступенчатой полимеризации существенно отличается от механизма цепной полимеризации.

В отличие от цепной полимеризации, в процессе которой промежуточные продукты не обладают устойчивостью и не могут быть выделены, при ступенчатой полимеризации промежуточные соединения вполне устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции.

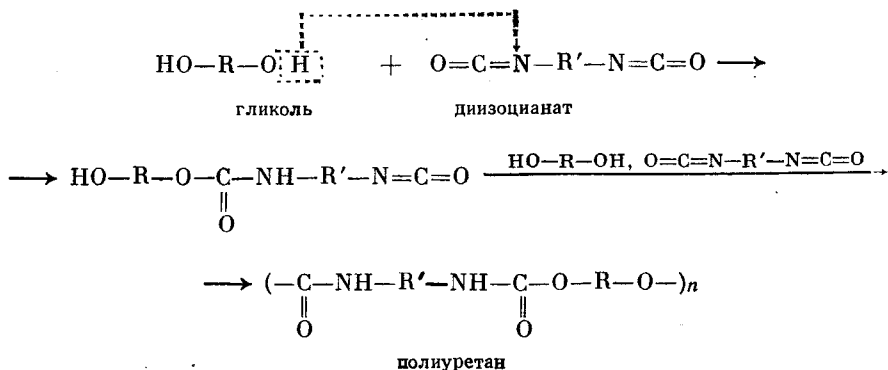
Ступенчатая полимеризация протекает постепенно, путем ступенчатого присоединения молекул мономера, при этом реакционная способность промежуточных соединений и мономера не отличаются между собой.

Ступенчатая полимеризация, подобно поликонденсации, протекает с образованием промежуточных продуктов, но это сходство носит лишь внешний характер, так как механизмы этих процессов различны. При ступенчатой полимеризации образование полимеров происходит путем последовательного присоединения молекул мономера друг к другу в результате миграции атома водорода или какой-либо группы атомов от одной молекулы к другой (миграционная полимеризация).

Ступенчатая (миграционная) полимеризация протекает двумя путями: 1) регулярно чередующимся присоединением разнотипных полифункциональных соединений; одно из них содержит легко отрываемый атом водорода, другое присоединяет атом водорода, одновременно происходит перегруппировка функциональных групп; 2) последовательным присоединением молекул одного и того же соединения

или нескольких соединений с однотипными функциональными группами. При этом происходит миграция атома водорода от функциональной группы концевого звена макромолекулы к молекуле мономера.

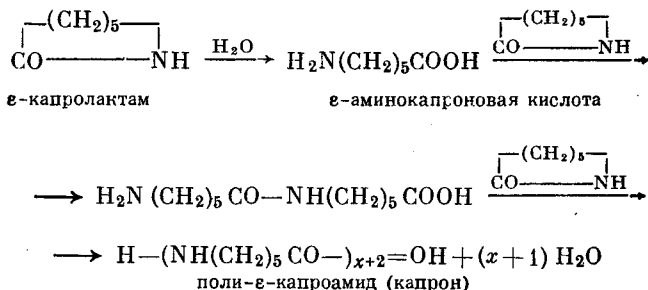
Примером ступенчатой полимеризации полифункциональных веществ с разнотипными функциональными группами может служить образование полиуретанов из диизоцианатов и гликолей:



Максимальные значения молекулярного веса получают при эквимолекулярном соотношении компонентов. Влияние избытка одного из компонентов, по-видимому, подчиняется правилу неэквивалентности функциональных групп, установленному для поликонденсации.

При необходимости миграционную полимеризацию можно ускорить катализаторами, из них наиболее эффективными являются оловоорганические соединения.

Пример ступенчатой полимеризации соединений с однотипными функциональными группами — полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в присутствии активатора (вода, кислоты, основания и др.), молекула которого присоединяется к начальному звену; при этом создается функциональная группа с легкоподвижным атомом водорода:



По ступенчатому механизму происходит полимеризация ряда гетероциклических мономеров, например лактоны,  $\alpha$ -окиси, лактамы.

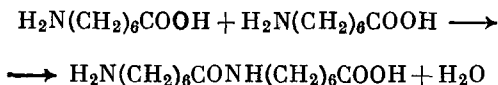


## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсация — это реакция образования макромолекул, из би- или полифункциональных соединений, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных продуктов (вода, аммиак, хлористый водород и др.).

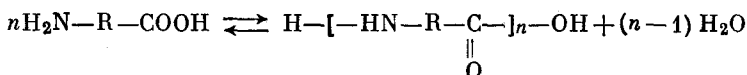
Поликонденсация происходит между молекулами, в которых содержатся функциональные группы (ОН, СООН, NH<sub>2</sub> и т. д.). Например, аминокислоты вступают в поликонденсацию с образованием полиамидов.

Первая стадия этого процесса — взаимодействие двух молекул аминокислоты — протекает следующим образом:



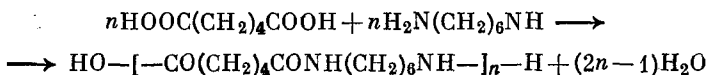
На концах вновь образовавшегося соединения сохранились первоначальные функциональные группы, поэтому новое соединение тоже обладает способностью участвовать в реакциях конденсации.

При дальнейшем взаимодействии этого соединения с молекулами исходной аминокислоты происходит наращивание цепи. Этот процесс схематически может быть представлен уравнением:



Возрастание молекулярного веса полимера происходит ступенчато. Соединения, образующиеся в результате каждой элементарной реакции, вполне устойчивы. В принципе, реакцию можно остановить путем охлаждения на любой стадии и выделить промежуточные продукты.

Поликонденсация, в которой участвуют молекулы одинакового состава, называется *гомополиконденсацией*, а в которой участвуют молекулы разного состава — *гетерополиконденсацией*. Примером гетерополиконденсации может служить образование полигексаметиленадипинамида (полиамида 66) из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

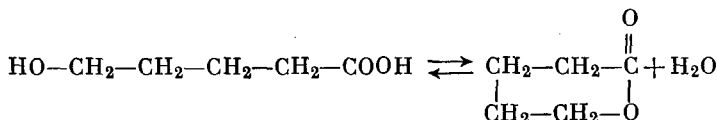
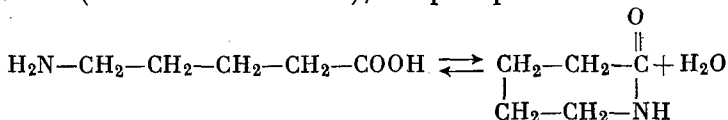


Конденсация соединений, содержащих одну функциональную группу, приводит к образованию низкомолекулярных веществ. При взаимодействии бифункциональных соединений образуются линейные полимеры, при поликонденсации соединений с функцио-

нальностью больше двух образуются полимеры разветвленного и пространственного строения.

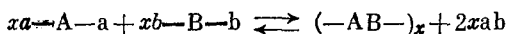
Реакция конденсации молекул, содержащих две или более функциональные группы, может протекать в двух направлениях, в зависимости от строения молекул, участвующих в этих реакциях:

1. В молекулах, в которых функциональные группы отделены друг от друга тремя-четырьмя атомами углерода, конденсация протекает преимущественно между функциональными группами, содержащимися в одной молекуле, и приводит к образованию циклических соединений (лактамы и лактоны), например:



2. С увеличением в молекуле числа углеродных атомов, разделяющих функциональные группы, способные взаимодействовать между собой, уменьшается вероятность образования циклических соединений, и в результате взаимодействия функциональных групп разных молекул преимущественно образуются полимерные молекулы. Реакции циклизации и линейной поликонденсации являются конкурирующими, преимущественное направление определяется соотношением скорости этих реакций.

Поликонденсация может быть равновесной и неравновесной. Основным характерным признаком равновесной поликонденсации является наличие реакции расщепления (деструкции) полимера под действием низкомолекулярного соединения — побочного продукта, выделяющегося при поликонденсации. Равновесную поликонденсацию можно выразить следующим уравнением:



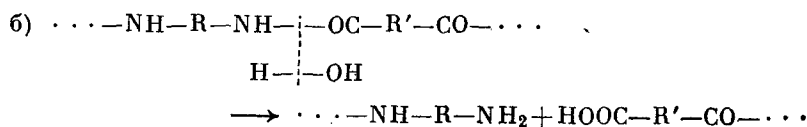
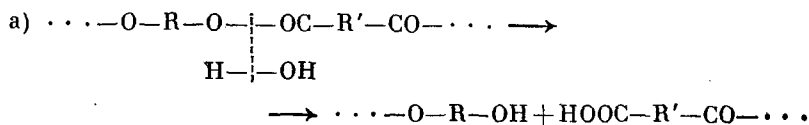
В приведенном случае скорости образования и расщепления макромолекул имеют один и тот же порядок.

Примерами равновесной поликонденсации может служить взаимодействие между следующими компонентами:

Первый компонент	Второй компонент
HOOCRCOOH	HOR'OH
R'OOCRCOOH	HOR'OH
HOOCRCOOH	H <sub>2</sub> NR'NH <sub>2</sub>

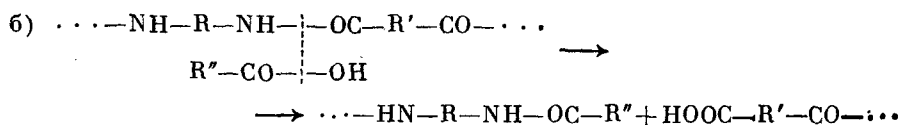
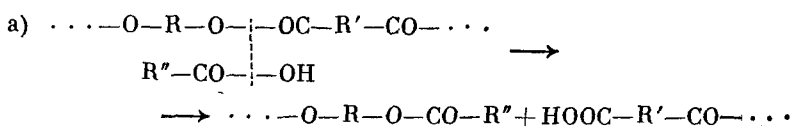
При удалении из сферы реакции выделяющихся низкомолекулярных веществ равновесие реакции поликонденсации смещается в сторону образования полимеров с большим молекулярным весом.

Обратимость реакций поликонденсации в ряде случаев вызвана гидролизом макромолекул:

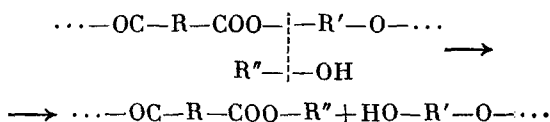


При действии кислот, спиртов и аминов на сложноэфирные, амидные, уретановые и другие группы поликонденсационных макромолекул протекают аналогичные реакции, например:

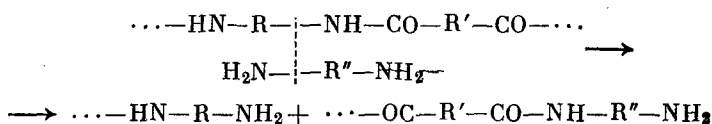
1. Ацидолиз — при действии кислот на полиэфиры и полиамиды.



2. Алкоголиз — при действии спиртов на полиэфиры



3. Аминолиз при действии аминов на полиамиды



Реакции расщепления протекают тем легче, чем больше молекулярный вес макромолекул. Они могут происходить не только под действием исходных продуктов и низкомолекулярных полимеров, но и под действием концевых групп макромолекул.

Неравновесная поликонденсация протекает в тех случаях, когда полимер не вступает в реакцию с низкомолекулярными продуктами реакции. К таким реакциям относятся, например:

1. Поликонденсация метилолфенолов  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{OH}$  с образованием полиметилолфенолов, устойчивых к гидролизу.

2. Поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот  $\text{ClCO-Ar-COCl}$  с бисфенолами  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , образу-

ющиеся при этой реакции полиэфиры устойчивы к действию хлористого водорода, выделяющегося при взаимодействии мономеров.

3. Поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот  $\text{ClCO—R—COCl}$  и диаминов  $\text{H}_2\text{NR}'\text{NH}_2$  с образованием полиамидов методом межфазной поликонденсации.

Неравновесная поликонденсация характеризуется высоким значением константы равновесия (1000—10 000 и более) для равновесной поликонденсации константа равновесия не превышает 1000.

Примерами могут служить реакции неравновесной поликонденсации образования полиамидов из хлорангидридов дикарбоновых кислот ( $\text{ClCORCOCl}$ ) и диаминов ( $\text{H}_2\text{NR}'\text{NH}_2$ ) и образования полиэфиров из хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов ( $\text{HOArOH}$ ).

Реакцией поликонденсации могут быть получены карбоцепные полимеры, гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи кислород, азот и серу, а также элементоорганические полимеры.

Процессы равновесной поликонденсации широко используются в промышленности.

### **ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ПОЛИМЕРА**

Скорость поликонденсации пропорциональна концентрации реагирующих веществ. С повышением концентрации мономера сокращается время, необходимое для достижения равновесия и получения полимера с максимальным молекулярным весом.

С повышением температуры скорость реакции поликонденсации также увеличивается, однако значительное повышение температуры может повлечь нежелательные процессы — деструкцию и структурирование. При достижении равновесия молекулярный вес полимера тем выше, чем ниже температура поликонденсации.

Для повышения скорости поликонденсации применяют катализаторы.

Если при поликонденсации из сферы реакции не удалять выделяющиеся низкомолекулярные вещества ( $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.), то реакция не пойдет до конца. Она прекратится, когда концентрации реагирующих веществ достигнут равновесных величин, зависящих от константы равновесия, которая определяет конечное состояние системы.

Смещение равновесия путем удаления низкомолекулярного вещества способствует получению полимера с большим молекулярным весом. Эта зависимость выражается уравнением:

$$P = \sqrt{\frac{K}{a}}$$

где  $P$  — средняя степень полимеризации;  $K$  — константа равновесия;  $a$  — количество низкомолекулярного продукта в реакционной среде, мол. %.

Зависимость средней степени полимеризации от содержания воды в сфере реакции изображена на рис. 13.

Если в поликонденсации участвуют два разных соединения, молекулярный вес полимера определяется соотношением исходных веществ (функциональных групп). Полимеры с наиболее высоким молекулярным весом получают при эквивалентном соотношении исходных веществ. Избыток одного из исходных соединений, если он не удаляется в процессе реакции, приводит к снижению молекулярного веса в степени, пропорциональной величине этого избытка. Зависимость между избытком одного из исходных веществ и величиной молекулы образующегося полимера выражена уравнением:

$$P = \frac{100}{q}$$

где  $P$  — степень полимеризации;  $q$  — избыток одного из исходных веществ, мол. %.

Подобно действию избытка исходных соединений на величину молекулярного веса полимера действует присутствие в реакционной среде монофункциональных соединений аналогичной химической природы. Монофункциональные соединения не образуют полимеров, но добавленные в среду, где протекает поликонденсация, могут вступать во взаимодействие с одной из функциональных групп, участвующих в реакции.

Присутствие в реакционной среде монофункциональных соединений является фактором, определяющим молекулярный вес полимера. Монофункциональные соединения, блокирующие концевые группы макромолекул, а следовательно, препятствующие их дальнейшему росту, называются *стабилизаторами*. Так, при синтезе полиамидов стабилизаторами являются одноосновные кислоты, например уксусная. С помощью таких соединений можно регулировать молекулярный вес полимеров. С уменьшением количества монофункционального соединения степень полимеризации будет возрастать.

## СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Известны следующие способы проведения поликонденсационных процессов: 1) в расплаве; 2) в растворе; 3) эмульсионная поликонденсация (поликонденсация в одной из фаз эмульсии); 4) межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела жидкость — жидкость); 5) газофазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела жидкость — газ); 6) поликонденсация в твердой фазе.

Выбор способа определяется химическими особенностями процесса, свойствами мономеров и полимера; наиболее распространена поликонденсация в растворе и расплаве.

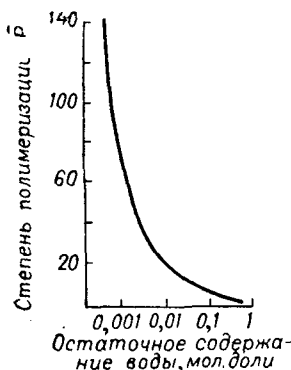


Рис. 13. Зависимость степени полимеризации  $P$  от остаточного содержания воды.

Характерные особенности поликонденсации в расплаве: проведение процесса при сравнительно высоких температурах (200—300 °C) — выше температуры плавления образующихся полимеров;

относительно большая длительность реакций (несколько часов); удаление из реакционной среды побочных продуктов на конечной стадии под вакуумом;

проведение процессов в инертной атмосфере, предотвращающей окислительную деструкцию полимеров.

Достоинствами процессов поликонденсации в расплаве являются высокое качество полимеров, получаемых этим методом, и сравнительная простота технологической схемы. Она состоит только из стадий поликонденсации и измельчения полимера; операции промывки и другие процессы обработки полимеров отсутствуют.

Недостатками этих процессов являются сложность аппаратуры, обусловленная проведением процессов при высоких температурах с применением вакуума, и применение инертного газа.

В большинстве случаев поликонденсация в расплаве является обратимым процессом, но может быть и необратимым. Например, необратимой является реакция образования полиуретановых каучуков из диизоцианатов и диолов. Поликонденсацией в расплаве получают ряд полимеров в промышленных масштабах: полиэфир, полиамиды, полиуретаны.

Поликонденсация в растворе представляет собой процесс, в котором кроме исходных мономеров участвует еще один компонент в качестве растворителя.

Поликонденсация в растворе по масштабам промышленного применения уступает поликонденсации в расплаве. Ее используют в тех случаях, когда поликонденсация в расплаве невозможна, например при получении высокоплавких полимеров (при поликонденсации хлорангидридов карбоновых кислот с аминами, спиртами, фенолами).

Преимущества поликонденсации в растворе: а) проведение процесса в мягких температурных условиях, исключающих местные перегревы; б) более простое аппаратное оформление сравнительно с поликонденсацией в расплаве; в) возможность проведения процесса без применения инертного газа.

Основным недостатком поликонденсации в растворе является ее многостадийность. Процесс состоит из следующих стадий: растворение мономеров, поликонденсация, отделение полимера от раствора, промывка полимера, сушка полимера и вспомогательные операции (регенерация растворителя и очистка сточных вод).

Осуществление эмульсионной поликонденсации возможно в эмульсиях органических жидкостей в воде, при этом поликонденсация должна протекать в одной из фаз эмульсии. Для того чтобы реакция протекала в органической фазе, оба мономера должны находиться в ней. В настоящее время методом эмульсионной поликонденсации получают полиамиды из ароматических диаминов и дикарбоновых кислот.

Межфазной поликонденсацией называется процесс образования полимера на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения межфазной поликонденсации один из мономеров растворяется в воде, другой — в растворителе, не смешивающемся с водой. При смешении этих растворов на границе раздела происходит образование полимера. При проведении межфазной поликонденсации используют компоненты, реагирующие с большой скоростью. Побочные продукты должны легко удаляться из реакционной зоны.

При межфазной поликонденсации получают полимеры, нуждающиеся в переработке в порошки и гранулы, а также волокна и пленки, формируемые непосредственно на границе раздела фаз. Межфазной поликонденсацией целесообразно получать лишь такие полимеры, которые нельзя получить другими методами. Использование этого метода в промышленности весьма ограничено.

Газофазная поликонденсация представляет собой процесс, протекающий между мономерами, один из которых находится в газообразном состоянии, а другой бывает обычно растворен в жидкой фазе. Примером этого метода поликонденсации может служить реакция образования полиамидов из газообразных дихлорангидридов и водных растворов диаминов.

Газофазная поликонденсация не может быть осуществлена в ряде случаев, например если мала скорость реакции, велика растворимость газообразного мономера в воде, мало давление паров газообразного мономера. Использование газофазной поликонденсации целесообразно при применении легко гидролизующихся мономеров.

Процесс поликонденсации в твердой фазе продолжителен и малопроизводителен, поэтому применения в промышленности он не получил. Процессы поликонденсации в твердой фазе протекают, например, при получении полимеров сетчатой структуры (отверждение фенолоформальдегидных смол).

## СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

В реакции сополиконденсации может участвовать несколько компонентов (более двух) полифункциональных соединений. Полученные макромолекулы построены из звеньев всех компонентов, участвовавших в реакции поликонденсации. Чередование звеньев в макромолекулярных цепях носит случайный характер и зависит от соотношения компонентов, их активности и условий проведения реакции. Реакции совместной поликонденсации можно использовать для получения полимеров, содержащих одновременно разные связи, например эфирную и амидную.

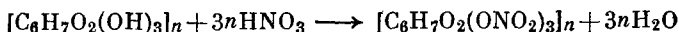
Для получения сополимеров регулярной структуры проводят раздельно поликонденсацию каждой пары мономеров, а затем добавляют другой мономер или бифункциональный олигомер, при этом образуется блок-сополимер. Этот метод называется *блок-сополиконденсацией*.

Полимеры с ценными техническими свойствами могут быть получены из природных и синтетических полимеров полимераналогичными превращениями.

Так, природный полимер целлюлоза содержит в каждом элементарном звене цепной макромолекулы три реакционноспособных гидроксила. При взаимодействии с кислотами и ангидридами кислот целлюлоза превращается в сложный эфир целлюлозы.

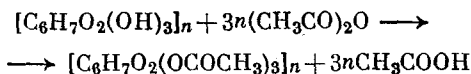
Из эфиров целлюлозы промышленное значение имеют нитро- и ацетилцеллюлоза.

Н и т р о ц е л л ю л о з а получается по уравнению:

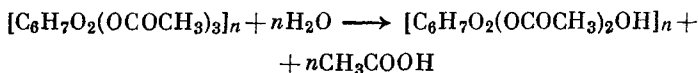


В промышленных условиях нельзя получить полностью замещенный эфир. Из нитроцеллюлозы с высокой степенью замещения — пироксилина — получают бездымный порох; нитроцеллюлоза с меньшей степенью замещения используется для производства целлулоида, нитроцеллюлозного этрола, нитролаков.

А ц е т и л ц е л л ю л о з а получается по уравнению:



При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом этерифицируются все три гидроксила элементарного звена целлюлозы и при этом образуется триацетилцеллюлоза (триацетат). Чтобы получить эфиры с меньшей степенью замещения, триацетат подвергают частичному гидролизу (омылению), например, при получении диацетилцеллюлозы (диацетата) реакция протекает следующим образом:

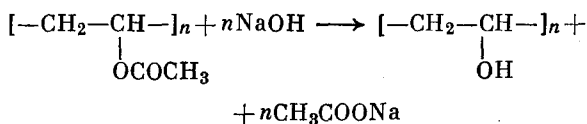


Оба эти эфира — триацетат и диацетат — применяются для производства искусственных волокон и фото- и кинопленок. Из диацетата получают и пластическую массу — ацетилцеллюлозный этрол.

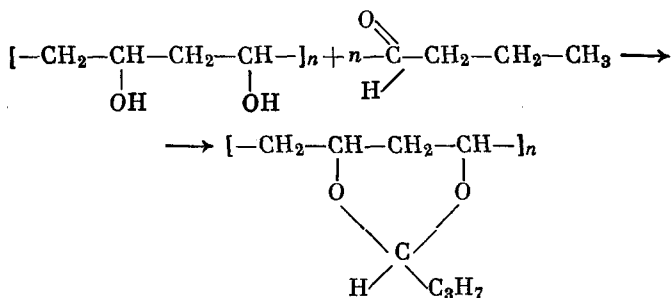
Существуют синтетические полимеры, которые нельзя получить непосредственно из мономеров. К их числу относится поливиниловый спирт. Его мономер — виниловый спирт ( $CH_2=CHON$ ) — в свободном состоянии не существует, но сложный эфир винилового спирта и уксусной кислоты — винилацетат ( $CH_2=CHOCOSCH_3$ ) — устойчивое



соединение, поэтому сначала получают полимер винилацетата — поливинилацетат, а затем его подвергают омылению:



Примером синтеза полимера путем полимераналогичного превращения может служить метод получения ацеталей поливинилового спирта, которые образуются при взаимодействии поливинилового спирта с альдегидами. Например, при действии масляного альдегида получают поливинилбутираль, имеющий важное техническое значение:



Особенности физических свойств полимеров наиболее четко проявляются у линейных полимеров, поэтому весь материал, излагаемый ниже, относится к полимерам, молекулы которых имеют линейную форму.

Макромолекулы линейных полимеров бывают двух типов: жесткие и гибкие. Жесткие макромолекулы имеют форму палочек, гибкие способны сворачиваться в клубки и спирали. Большинство синтетических полимеров построено из гибких макромолекул.

## СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

## ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Линейные макромолекулы имеют большую длину и небольшой поперечный размер, поэтому они способны изгибаться. Гибкость линейных макромолекул сравнима с гибкостью волокна диаметром 10  $\mu\text{м}$  и длиной в несколько миллиметров или сантиметров. Гибкость полимерных молекул в значительной степени объясняет комплекс свойств, отличающих полимеры от материалов, построенных из малых молекул. Гибкость макромолекул объясняется тем, что отдельные участки цепи могут поворачиваться по отношению к другим участкам. Поворот совершается вокруг связей  $\text{C}-\text{C}$ , являющихся осями вращения.

Гибкость макромолекул может изменяться в широких пределах в зависимости от химического состава и строения макромолекул и от среды, их окружающей. При отсутствии посторонних веществ в полимере (растворителей) макромолекулы окружены подобными же макромолекулами, следовательно, их гибкость зависит также от сил межмолекулярного взаимодействия. Вследствие большой длины макромолекул суммарные силы, действующие между ними, имеют значительную величину. Межмолекулярные силы исключают

возможность колебательного или поступательного движения всей молекулы под действием тепла. Однако отдельные участки макромолекул вследствие внутреннего вращения способны перемещаться, при этом происходит изменение формы всей макромолекулы. Во время перемещения отдельных участков цепи другие ее части, расположенные в отдалении, не изменяют своего положения.

Средняя величина участка, совершающего движение, носит название *сегмента*. Эта величина является мерой гибкости макромолекул.

В результате движений, совершаемых сегментами, макромолекулы могут принимать много разнообразных форм: стать скрученными, изогнутыми и т. д. Вероятность пребывания макромолекул в выпрямленном состоянии значительно меньше, чем в скрученном, поэтому они и находятся преимущественно в скрученном состоянии. Степень скрученности макромолекул измеряется расстоянием между концами макромолекулы. Разные формы макромолекул, отличающиеся друг от друга степенью скрученности, называются *конформациями*. Цепные макромолекулы имеют широкий набор конформаций. Переход макромолекул из одной конформации в другую происходит при достаточно интенсивном тепловом воздействии, под влиянием которого изменяется энергия взаимодействия между отдельными частями макромолекулы; внутренняя энергия всей макромолекулы при этом может остаться неизменной. Этот процесс осуществляется не мгновенно, а во времени, с определенной скоростью.

Способность гибких молекул обратимо изменять свою форму под влиянием внешних воздействий определяет эластические свойства полимеров.

## НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Свойства полимеров зависят не только от химического состава, строения и размера макромолекул, но в значительной мере и от их взаимного расположения и упаковки, т. е. межмолекулярного взаимодействия. Расположение макромолекул в полимерах имеет упорядоченный характер, в них установлено наличие разнообразных структурных элементов. Эти структуры называются *надмолекулярными*.

По степени упорядоченности в расположении макромолекул различают два основных типа структур — *аморфные* и *кристаллические*.

В аморфных полимерах положение близко расположенных макромолекул упорядочено, но эта упорядоченность не повторяется в расположении отдаленных макромолекул, следовательно, в аморфных структурах существует только *ближний порядок*.

В кристаллическом состоянии упорядоченность во взаимном расположении макромолекул существует в любых частях полимера, удаленные друг от друга на неограниченно большое расстояние, в этом случае говорят о *дальнем порядке* в полимерах. Упорядоченность кристаллических полимеров подчиняется определенной закономерности.

Различие в строении аморфных и кристаллических полимеров

в значительной мере сказывается на их свойствах. Существуют полимеры, которые могут находиться в аморфном и кристаллическом состояниях, однако некоторые существуют только в аморфном состоянии. Способность полимеров кристаллизоваться обусловлена гибкостью макромолекул и регулярностью их строения. Полимеры с нерегулярным строением не способны кристаллизоваться. Кристаллизация полимеров невозможна и без определенной гибкости макромолекул, поэтому полимеры с жесткими макромолекулами или вообще не кристаллизуются, или кристаллизуются очень медленно. В полимерах, способных кристаллизоваться, процесс кристаллизации обычно протекает не во всей массе полимера, некоторая часть его сохраняет аморфное строение. Следовательно, в кристаллических полимерах обычно одновременно присутствуют кристаллическая и аморфная фазы, поэтому их называют и частично кристаллическими. Содержание кристаллической фазы может колебаться в довольно широком интервале; одной из причин колебаний являются условия кристаллизации, например скорость процесса.

Кристалличность полимера характеризуется количественным содержанием кристаллической фазы в процентах — *степенью кристалличности*. Эта величина не является исчерпывающей характеристикой кристаллической структуры полимера, но имеет существенное значение.

Соотношение между кристаллической и аморфной фазами влияет на многие физические свойства полимеров (плотность, прочность и др.).

Упорядоченность в расположении макромолекул ближнего порядка в аморфных полимерах приводит к образованию структурных элементов. В аморфных полимерах существует два пути образования структур: 1) гибкие макромолекулы сворачиваются в сферические частицы (клубки) — *глобулы* и 2) малоподвижные макромолекулы образуют линейные агрегаты — *пачки*. Длина пачек значительно превосходит длину отдельных цепей, пачки состоят из десятков и сотен макромолекул. В определенных условиях глобулы могут контактировать между собой (это явление подобно слиянию капель жидкости) и образовывать частицы большего размера — *глобулярные структуры*, состоящие из десятков или сотен, а иногда и тысячи макромолекул. Размеры этих структур могут колебаться в широких пределах; в высокоэластических полимерах могут образовываться большие глобулярные структуры, в полимерах с жесткими макромолекулами, как правило, лишь очень малые. Из таких глобулярных структур построены, например, фенолоформальдегидные полимеры и блочный поливинилхлорид.

В аморфных полимерах, в которых первичными структурными элементами являются пачки, построенные из макромолекул с небольшой подвижностью, может происходить агрегирование пачек с образованием *фибрилл*; пачки же, построенные из более подвижных макромолекул, агрегируются в структуры, названные *полосатыми*. По-видимому, образование полосатых структур происходит у всех

полимеров в высокоэластическом состоянии, если макромолекулы не сворачиваются в глобулы.

Дальнейшее усложнение структур происходит только путем агрегирования уже неизменных и несливающихся элементов. Следовательно, аморфные полимеры построены из упорядоченных структур простейшего типа.

В кристаллических полимерах простейшим элементом является *пачка*, в которой макромолекулы расположены таким образом, что возникает пространственная решетка. Кристаллические пачки способны складываться в *ленты*, последние, в свою очередь, образуют плоские элементы — *пластины*. Пластины наслаиваются друг на друга, при этом формируются правильные кристаллы.

В полимерных кристаллах всегда имеются дефекты; они возникают на поворотах пачки при складывании в ленты, а также при нерегулярной укладке лент в пластины.

Кроме надмолекулярных структур пластинчатого типа в кристаллических полимерах существуют надмолекулярные структуры *фибрилярного* типа, которые характеризуются расположением пачек вдоль фибрилл, поэтому в них отсутствует складчатость, присущая структурам пластинчатого типа. В зависимости от условий кристаллизации один и тот же полимер может иметь пластинчатую или фибриллярную структуру. В тех случаях, когда условия процесса кристаллизации не способствуют образованию микрокристаллов, получают *сферолитные структуры*. Наиболее распространенным элементом крупных кристаллических структур являются сферолиты. Реальные кристаллические полимеры построены из многообразных надмолекулярных кристаллических структур, одновременно в них могут быть и аморфные пачки (не способные или не успевшие закристаллизоваться), и глобулярные макромолекулы.

Итак, основными типами структурных образований в аморфных и кристаллических полимерах являются:

- 1) глобулярные структуры, из которых обычно построены аморфные полимеры, получаемые поликонденсацией;
- 2) полосатые структуры, характерные для всех полимеров в эластическом состоянии;
- 3) фибриллярные структуры, из которых построены хорошо упорядоченные аморфные полимеры, получаемые реакцией полимеризации, и полимеры в начальных стадиях кристаллизации;
- 4) сферолиты и кристаллы.

Глобулярные и крупнокристаллические структуры оказывают отрицательное влияние на механические свойства, потому что сворачивание линейных макромолекул в глобулы приводит к потере упругих свойств, а крупнокристаллические полимеры неоднородны, вследствие чего в них легко возникают трещины, приводящие к разрушению. Благоприятно сказывается на свойствах полимеров образование фибриллярных структур.

**ХАРАКТЕРИСТИКА  
ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ПОЛИМЕРОВ**

Полимеры могут существовать в четырех физических состояниях: одном кристаллическом и трех аморфных: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Не способные к кристаллизации аморфные полимеры могут существовать только в трех состояниях.

*Кристаллическое* состояние твердых полимеров характеризуется упорядоченной структурой вещества.

*Стеклообразное* состояние полимеров характеризуется структурой, возникающей при охлаждении полимеров, не успевших закристаллизоваться, но потерявших текучесть. В полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, могут совершаться колебательные движения атомов около положения равновесия; движения звеньев цепи и перемещения всей цепи не происходит.

В области стеклообразного состояния при сравнительно низких температурах под действием механических сил возникает обратимая (упругая) деформация, обусловленная только изменением расстояний между атомами. Эта деформация исчезает сразу после прекращения действия сил.

В *высокоэластическом* состоянии в полимерах происходит движение отдельных частей макромолекулярных цепей (сегментов), которое приводит к скручиванию и изгибанию макромолекул. Высокоэластическое состояние характеризуется способностью полимеров обратимо деформироваться на сотни процентов при воздействии сравнительно небольших напряжений. Эта деформация исчезает полностью, но не сразу после прекращения действия сил и называется *высокоэластической*. Она обусловлена распрямлением скрученных макромолекул. В обычных условиях в высокоэластическом состоянии находятся каучуки.

*Вязкотекучее* состояние характеризуется способностью полимеров течь под действием внешних сил подобно жидкостям. В отличие от обычных жидкостей вязкость полимеров в этом состоянии высока, поэтому это состояние и называется вязкотекучим. Течение полимеров — необратимая *пластическая* деформация, обусловленная перемещением макромолекул.

Один и тот же полимер может переходить из одного состояния в другое при нагревании или охлаждении.

В стеклообразном состоянии в полимерах развивается только упругая деформация. В двух других состояниях при деформировании полимеров одновременно развиваются несколько видов деформации:

в высокоэластическом состоянии — высокоэластическая и упругая; в вязкотекучем состоянии — пластическая, высокоэластическая и упругая.

Переходы полимеров из одного состояния в другое происходят не при определенной температуре, а в довольно широком температурном интервале.

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ

Характеристикой физического состояния полимера может служить величина деформации, развивающаяся в течение определенного промежутка времени при заданных величинах температуры и напряжения.

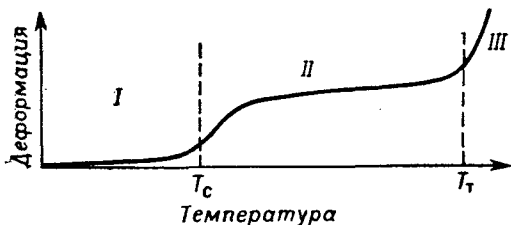


Рис. 14. Термомеханическая кривая аморфного полимера:

I — область стеклообразного состояния; II — область высокоэластического состояния; III — область вязкотекучего состояния.

Результаты этого определения изображаются кривой «температура — деформация», которая названа термомеханической кривой. Эта кривая выражает зависимость деформации полимера от температуры.

Типичная термомеханическая кривая аморфного полимера изображена на рис. 14.

Она состоит из трех участков, соответствующих трем физическим состояниям аморфного полимера: стеклообразному, высокоэластическому и вязкотекучему. Средняя температура зоны перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое обозначена индексом  $T_c$  — температура стеклования; средняя температура зоны перехода полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее обозначена индексом  $T_t$  — температура текучести.

В стеклообразном состоянии макромолекулы не обладают подвижностью вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия, поэтому при действии внешних сил и не успевают произойти ни распрямление скученных макромолекул, ни тем более перемещение целых макромолекул.

В области высокоэластического состояния, которое наступает при повышении температуры полимера, развивается обратимая высокоэластическая деформация. При повышении температуры гибкие макромолекулы становятся подвижными и осуществляется переход одних конформаций в другие.

При дальнейшем повышении температуры уменьшаются силы внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия, поэтому осуществляется переход полимера в вязкотекучее состояние.

Высокоэластическая деформация развивается только у полимеров с достаточно высоким молекулярным весом.

Переход полимеров в вязкотекучее состояние обусловлен перемещением макромолекул. Оно становится возможным после преодоления межмолекулярных сил, которые увеличиваются с ростом молекулярного веса, поэтому увеличение молекулярного веса вызывает повышение температуры текучести.

Переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое связан с гибкостью цепей — передвижением отдельных участков макромолекул. До достижения определенных значений молекулярного веса гибкость макромолекул настолько мала, что в таком полимере не может развиваться высокоэластическая деформация. При достижении определенной величины молекулярного веса, специфичной для каждого полимергомологического ряда, развивается высокоэластическая деформация. Температура текучести всегда возрастает с увеличением молекулярного веса, поэтому расширяется температурный интервал высокоэластического состояния.

Термомеханические кривые аморфных и кристаллических полимеров различаются между собой. В кристаллическом состоянии высокоэластическая деформация не может развиваться, она может возникнуть только в аморфном состоянии, т. е. когда кристаллический полимер расплавится. Термомеханическая кривая кристаллического полимера изображена на рис. 15. Кристаллические при обычных условиях полимеры находятся в высокоэластическом состоянии в интервале между температурами плавления и текучести.

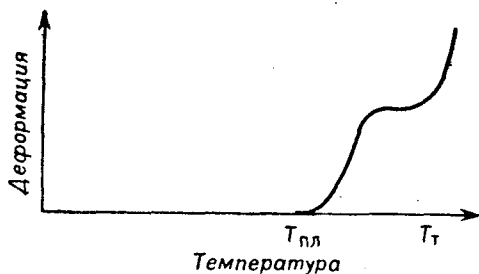


Рис. 15. Термомеханическая кривая кристаллического полимера.

В полимерах, которые переходят из твердого кристаллического состояния сразу в вязкотекучее, минуя высокоэластическое, высокоэластическое состояние вообще не может быть реализовано. Такими свойствами обладают полимеры со сравнительно невысоким молекулярным весом, например полиамиды.

В большинстве случаев изделия из полимеров эксплуатируются в стеклообразном или кристаллическом состоянии, когда они представляют собой твердые упругие тела; значительно реже изделия из полимеров находятся в высокоэластическом состоянии во время эксплуатации. В процессах переработки полимеров их нагревают до вязкотекучего (прессование, литье под давлением и др.) или высокоэластического состояния (формование — штампованием, вакуумное и пневматическое). Термомеханические кривые устанавливают интервал температур, до которого полимер должен быть нагрет в процессе переработки.



## ЯВЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИИ

Процесс перехода полимера в равновесное состояние, протекающий во времени, называется *релаксацией*. Сущность явления релаксации состоит в восстановлении равновесия системы после нарушения по каким-нибудь причинам ее исходного равновесного состояния. Релаксация полимеров является следствием процессов перегруппировки цепных макромолекул и их агрегатов (надмолекулярных структур) под действием внешних сил.

Установление равновесия не может происходить мгновенно вследствие большой вязкости полимерной среды; оно происходит постепенно. Скорость такой релаксации, естественно, тем выше, чем ниже вязкость и, следовательно, чем выше температура. Время релаксации зависит также от величины и времени внешнего воздействия, а также скорости приложения внешних сил.

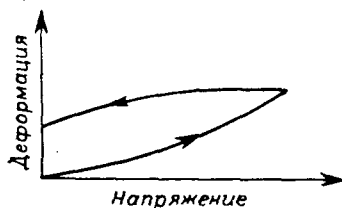


Рис. 16. Явление гистерезиса (возрастание и убывание напряжения отмечено стрелками).

Примером релаксационного процесса может служить деформация полимеров под действием постоянного напряжения.

Деформация полимеров зависит также от направления процесса деформирования — увеличения или уменьшения напряжения. Различие в деформации полимеров при росте напряжения и обратном процессе — уменьшения величины напряжения, известно под наименованием механического гистерезиса. Графически это явление изображено на рис. 16. Из приведенного рисунка следует, что при одинаковых значениях напряжения деформация, развивающаяся при возрастании напряжения, всегда меньше, чем при его убывании.

В обычных жидкостях при комнатной температуре процессы релаксации протекают быстро, они длятся примерно  $10^{-8} - 10^{-10}$  сек. Время же, необходимое для перегруппировки полимерных макромолекул — время их релаксации — составляет  $10^{-4} - 10^{-6}$  сек, следовательно, оно примерно в 10 000 раз больше, чем время релаксации обычных жидкостей.

Процессы релаксации полимеров могут быть длительными и продолжаться днями и неделями. С увеличением молекулярного веса время релаксации растет, а с увеличением температуры уменьшается.

### ПОЛИМЕРЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Кристаллизация изменяет механические свойства полимера, делает его более твердым. Закристаллизованные полимеры прочнее аморфных. Полимеры, способные к кристаллизации, могут неограниченное число раз переводиться из аморфного состояния в кристаллическое и обратно.



Рис. 17. Зависимость удлинения от силы для кристаллического линейного полимера.

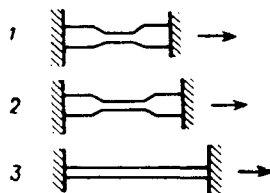


Рис. 18. Схема развития «шейки» при растяжении кристаллического полимера:

1 — возникновение «шейки»; 2 — развитие «шейки»; 3 — полное превращение исходного образца в «шейку».

Перестройка пространственной решетки в кристаллических пачках и перестройка всех или любых ступеней надмолекулярной структуры называется рекристаллизацией.

Зависимость деформации от напряжения для кристаллических полимеров графически выражается не плавной кривой, а ломаной линией, состоящей из трех отрезков (рис. 17).

Первый участок кривой характеризует пропорциональную зависимость удлинения от силы, на этом участке удлинение может достигать нескольких десятков процентов.

При дальнейшем растяжении на образце внезапно образуется «шейка» (рис. 18) и образец удлиняется на сотни процентов при постоянной величине силы. На этой стадии процесса вся толстая часть образца переходит в «шейку», после чего начинается третья стадия, завершающаяся разрушением образца.

Структура полимера в «шейке» отличается от структуры исходного полимера более высокой упорядоченностью; все элементы кристаллической структуры ориентированы в направлении растяжения, следовательно, образование «шейки» сопровождается *рекристаллизацией*. Напряжение, при котором происходит рекристаллизация, называется *напряжением рекристаллизации*.

## ПОЛИМЕРЫ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

При воздействии больших напряжений стеклообразные полимеры способны к большим деформациям. При растяжении полимера в стеклообразном состоянии вначале он будет удлиняться на небольшую величину, при дальнейшем росте напряжения удлинение достигает десятков и даже сотен процентов, затем наступает третья стадия, завершающаяся разрушением образца.

На второй стадии растяжения происходит распрямление и ориентация макромолекул в направлении растяжения — явления, протекающие в процессе развития высокоэластической деформации. Высокоэластическую деформацию полимеров в стеклообразном состоянии,

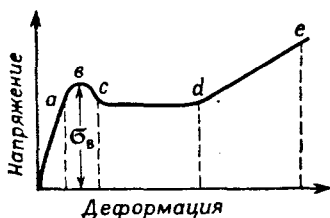


Рис. 19. Зависимость удлинения от напряжения для стеклообразных полимеров (деформация с «шейкой»).

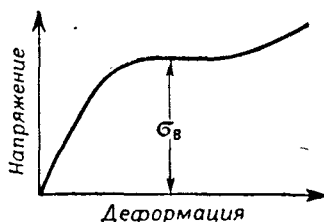


Рис. 20. Зависимость относительного удлинения от напряжения (деформация без «шейки»).

развивающуюся только под действием внешних механических напряжений значительной величины, называют вынужденной высокоэластической деформацией, а само явление — *вынужденной высокоэластичностью*. Напряжение, которое вызывает максимальное значение вынужденной высокоэластической деформации, называется *пределом вынужденной эластичности*.

Различают два типа процессов растяжения аморфных полимеров: 1) с образованием «шейки» и 2) без образования «шейки».

Зависимость относительного удлинения от напряжения полимера, образующего «шейку» при растяжении (полистирол, полиметилметакрилат и др.), представлен на рис. 19. На участке 0—*a* образец деформируется упруго. В точке *b* напряжение достигает предела вынужденной эластичности ( $\sigma_b$ ), образуется «шейка», в которую переходит весь образец. Этот процесс происходит на участке *b—c*. Область *c—d* соответствует удлинению «шейки» за счет соседних, мало деформированных частей образца. В точке *d* толщина всего образца становится равной толщине шейки. Тонкий образец растягивается на участке *d—e* до разрыва.

Кривая, изображающая зависимость относительного удлинения от напряжения полимера, растягивающегося равномерно, без образования «шейки» (ацетилцеллюлоза и др.), представлена на рис. 20. В отличие от кривой растяжения полимера с образованием «шейки», на участке, соответствующем вынужденной высокоэластической деформации  $\sigma_b$ , отсутствует максимум.

Вынужденная высокоэластическая деформация связана не с изменением средних расстояний между частицами и перемещением целых макромолекул, а только с изменением формы макромолекул.

При низких температурах стеклообразные полимеры теряют способность к большим деформациям, разрушение может произойти при незначительных деформациях. Такой вид разрушения называется *хрупким разрушением*, а соответственно такие тела — *хрупкими*. Прочность тела при хрупком разрушении называется *хрупкой прочностью*. Температура, при которой полимер начинает разрушаться под действием напряжения, соответствующего хрупкой прочности, называется *температурой хрупкости*. Температура хрупкости зависит от скорости воздействия сил и вида деформации (растяжение, сдвиг, сжатие). Обычно температура стеклования всегда выше температуры хрупкости.

Температура хрупкости разграничивает стеклообразное состояние на две области — хрупкого и нехрупкого состояния. Ниже температуры хрупкости полимерные изделия эксплуатировать нельзя.

В области низких значений молекулярных весов (степень полимеризации примерно до 600) с увеличением молекулярного веса уменьшается хрупкость; в области больших молекулярных весов отсутствует зависимость между молекулярным весом и хрупкостью.

## ПОЛИМЕРЫ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Высокоэластическое состояние полимеров характеризуется способностью тел к большим обратимым деформациям под влиянием сравнительно небольших напряжений; например, натуральный каучук может обратимо растягиваться в 10—15 раз по сравнению с его первоначальной длиной. Высокоэластические деформации обратимы, подобно упругим, но природа их различна.

У полимеров, состоящих из жестких макромолекул, и у пространственных полимеров с частыми поперечными связями гибкость мала или вовсе отсутствует, поэтому такие полимеры не обладают высокоэластичностью.

В том случае, если время действия сил меньше, чем время релаксации, высокоэластическая деформация не успеет развиваться, и полимер ведет себя как жесткий, упругий материал. Если время действия сил больше, чем время релаксации, то высокоэластическая деформация успеет развиваться.

При низких температурах высокоэластическая деформация очень мала. При высоких температурах высокоэластическая деформация успевает развиваться при любом времени действия силы.

С увеличением степени полимеризации полимера расширяется температурный интервал высокоэластического состояния.

## ПОЛИМЕРЫ В ВЯЗКОТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ

Полимеры в вязкотекучем состоянии представляют собой расплавы. Расплавы полимеров, как и жидкости, сравнительно легко непрерывно и необратимо деформируются — текут \*. Однако строением и поведением при течении расплавы полимеров отличаются от низкомолекулярных жидкостей.

По своему строению расплавы полимеров представляют собой структурированные системы. Течение расплавов полимеров в вязкотекучем состоянии представляет собой сложный процесс, в котором кроме перемещения молекул могут происходить следующие явления: 1) ориентация молекул, 2) изменение размеров структурных элементов и 3) разрушение химических связей в макромолекулах.

Интенсивность названных явлений зависит от величины приложенного усилия, следовательно, свойства расплавов полимеров не сохраняют постоянства, в отличие от обычных жидкостей.

Совокупность явлений, происходящих при течении расплавов полимеров, приводит к развитию в них и высокоэластической деформации.

Величина обратимой высокоэластической деформации в расплаве полимера может быть определена лишь после того, как прекратится действие внешних сил на расплав полимера.

Высокоэластическая деформация расплавов полимеров четко проявляется при переработке полимеров на червячных прессах. В процессах переработки полимеров на червячных прессах расплавы полимеров выдавливают через формующие отверстия. После выхода потока расплава полимера через формующее устройство, когда уже прекращается действие внешних сил, происходит исчезновение высокоэластической деформации, которое может сопровождаться следующими явлениями: 1) изменением размеров изделия по сравнению с формующим инструментом (разбухание изделия), 2) появлением шероховатости и бугристости на поверхности изделий и 3) искажением геометрической формы изделий.

При течении расплавов полимеров сопротивление силам трения (внешнего и внутреннего) приводит к возникновению в расплаве полимера напряжения — сопротивления расплава полимера действию приложенной силы. В процессе течения в расплавах полимеров происходит деформация сдвига, при которой слои потока расплава полимера сдвигаются один относительно другого. Величина деформации сдвига в расплаве полимера зависит от напряжения, возникшего в процессе течения.

---

\* Закономерности течения изучает реология — часть физики, которая стала самостоятельной наукой. Реология в широком смысле этого понятия изучает не только течение, но и другие виды деформаций, происходящих в телах под действием внешних сил.

## МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРА

Разрушение полимеров, выражающееся в разделении целого образца на части, происходит вследствие разрыва связей между элементами, из которых построен образец (атомами, молекулами, ионами).

Величина сопротивления разрушению зависит от времени действия силы. Изменения, происходящие в теле под действием приложенной силы, выражаются в образовании микротрещин, которые не исчезают и после снятия нагрузки. Растрескивание обычно начинается в наиболее напряженных местах, например отверстиях. Микротрещины могут образоваться под действием внешних нагрузок и внутренних напряжений. Внутренние напряжения возникают в полимерных образцах и изделиях вследствие их структурной неоднородности.

Установлено, что трещины возникают не сразу после приложения нагрузки, а через некоторый промежуток времени. С течением времени число трещин увеличивается и одновременно разрастаются ранее образовавшиеся трещины, поэтому в образце имеются трещины разных размеров. Процесс разрушения состоит из стадий 1) образования и роста первичных трещин и 2) быстрого прорастания этих трещин через все сечение образца.

Описанный механизм разрушения имеет место при разрушении как аморфных, так и кристаллических полимеров.

## ОРИЕНТАЦИЯ

Значительное влияние на механические свойства аморфных и кристаллических полимеров оказывает взаимная ориентация цепей. Легче всего ориентация осуществляется в вязкотекучем состоянии, но и при растяжении полимеров в высокоэластическом, кристаллическом и стеклообразном состояниях тоже происходит ориентация макромолекул и надмолекулярных структур. В ориентированных полимерах возрастает межмолекулярное взаимодействие, одновременно полимерные цепи располагаются в одном направлении, поэтому и увеличивается прочность в направлении ориентации. Ориентация при растяжении в одном направлении увеличивает прочность в направлении растяжения и уменьшает величину прочности в перпендикулярном направлении; относительное удлинение уменьшается в направлении ориентации и становится меньше относительного удлинения в перпендикулярном направлении, следовательно, ориентированные полимеры анизотропны \*.

Процессы ориентации имеют релаксационный характер, поэтому на них влияют скорости приложения сил, длительность их действия и другие физические и физико-химические факторы. Явления ориентации используются в технологических процессах производства высокопрочных волокон и пленок.

---

\* Анизотропными называются такие тела, свойства которых различны в разных направлениях.

Большие размеры полимерных молекул сообщают их растворам некоторые особенности, отличающие их от растворов низкомолекулярных веществ. Растворы полимеров обладают повышенной вязкостью, пониженным давлением паров растворителей над растворами, более высоким осмотическим давлением, чем это должно было быть при том числе молекул, которое содержится в растворе; эти отклонения исчезают при достаточно большом разбавлении. Разбавленные растворы представляют собой истинные растворы — молекулярные дисперсии.

Растворению полимеров всегда предшествует *набухание*, которое можно рассматривать как одностороннее смещение, т. е. проникновение низкомолекулярного растворителя в полимер практически без проникновения полимера в растворитель.

В концентрированных растворах передвижение макромолекул относительно друг друга затрудняется, образуются ассоциаты и возникают молекулярные сетки. Концентрированные растворы характеризуются высокой вязкостью; подобно расплавам полимеров, они не подчиняются закону Ньютона. Так, вопреки закону Ньютона с увеличением напряжения в растворе вязкость уменьшается; для жидкостей же, подчиняющихся закону Ньютона, вязкость является величиной, не зависящей от напряжения. Это отклонение объясняется тем, что при повышении напряжения сетчатые структуры разрушаются, что и приводит к уменьшению вязкости.

Концентрированные растворы полимеров играют важную роль в ряде производственных процессов, например, в производстве искусственных волокон, некоторых типов пленок, клеев, лаков и др.

Высококонцентрированные растворы полимеров, содержащие до 20—30% растворителя, отличаются от исходных полимеров пониженными температурами стеклования  $T_g$  и перехода в вязкотекучее состояние  $T_f$ . Одновременно они становятся мягче и эластичнее. Концентрированные растворы полимеров, содержащие нелетучие или малолетучие растворители, называются *пластифицированными полимерами*, растворители в этих системах называются *пластификаторами*, а процесс получения пластифицированных полимеров — *пластификацией*. Свойства пластифицированных полимеров зависят от концентрации пластификаторов, а также формы и полярности их молекул.

Пластификацией пользуются в промышленности для получения из полимеров широкого ассортимента пластических масс с разными свойствами. Пластификаторы придают пластифицируемой массе 1) мягкость и гибкость, возрастающие с увеличением содержания пластификаторов; 2) повышенную ударную вязкость при изгибе;

3) большее относительное удлинение при разрыве, но меньшую разрывную прочность; 4) более легкую перерабатываемость.

При пластификации полимеров, содержащих полярные группы, очень важно, чтобы пластификатор содержал полярные группы — постоянные диполи; в хороших пластификаторах кроме полярных групп имеются и группы, способные поляризоваться.

## ПОКАЗАТЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС

Свойства полимеров и пластических масс могут быть охарактеризованы большим числом разных показателей, но для оценки технических свойств обычно используют определенный комплекс показателей механических, электрических, теплофизических и реологических свойств.

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Механическую прочность полимерных материалов характеризуют следующими показателями:

пределом прочности (разрушающим напряжением) при растяжении  $\sigma_p$ ;

пределом текучести при растяжении  $\sigma_{тр}$ ;

относительным удлинением при разрыве  $\epsilon_p$ ;

модулем упругости  $E$ ;

разрушающим напряжением при сжатии  $\sigma_{рс}$ ;

пределом прочности при статическом изгибе  $\sigma_{и}$ ;

ударной вязкостью без надреза  $a_n$  и с надрезом  $a_k$ ;

твердостью по Бринеллю НВ.

### Показатели прочности и деформируемости при растяжении

При растяжении образца постепенно увеличивающейся нагрузкой определяют:

1) *предел прочности* (разрушающее напряжение) при растяжении в  $\text{кгс/см}^2$  — отношение величины нагрузки, разрушающей образец, к площади начального поперечного сечения;

2) *предел текучести* при растяжении в  $\text{кгс/см}^2$  — напряжение, при котором происходит деформация без существенного увеличения нагрузки;

3) *относительное удлинение* при разрыве в % — отношение прироста длины образца в момент разрыва к его начальной длине.



Зависимость между нагрузкой и удлинением в процессе растяжения графически изображена на рис. 21.

При растяжении определяют также *модуль упругости*. Этот показатель характеризует упругие свойства материалов. На рис. 21 начальный прямолинейный участок соответствует упругой деформации. В этой области существует пропорциональная зависимость между нагрузкой и относительным удлинением:

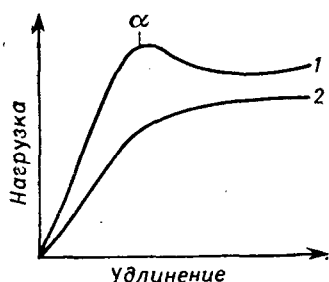


Рис. 21. Зависимость удлинения от нагрузки при растяжении:

1 — кривая для материалов, имеющих предел текучести;  
2 — кривая для материалов, не имеющих предела текучести;  
 $\alpha$  — предел текучести (ордината точки).

$$P = E\varepsilon$$

где  $P$  — нагрузка, кгс;  
 $\varepsilon$  — относительное удлинение, %;  
 $E$  — коэффициент пропорциональности.

Коэффициент пропорциональности  $E$  назван модулем упругости.

Испытания на растяжение проводят на испытательной машине, снабженной двумя захватами для крепления испытуемого образца. При растяжении образца захваты раздвигаются с заданной скоростью.

Модуль упругости определяют при растяжении образца путем ступенчатого нагружения и измерения относительного удлинения образца с помощью прибора, позволяющего измерять деформацию с увеличением не менее 200 раз.

Форма образцов для испытаний — определенный тип лопатки или полоска и размеры образцов обусловлены стандартами или техническими условиями.

## Прочность и деформируемость при сжатии

При испытании материала на сжатие определяют:

1) *предел прочности* (разрушающее напряжение) при сжатии в  $\text{кгс/см}^2$  — отношение нагрузки, вызывающей разрушение образца или появление трещин, к площади начального поперечного сечения образца.

2) *напряжение при заданной относительной деформации сжатия* в  $\text{кгс/см}^2$  (для характеристики материалов, не разрушающихся при сжатии) — отношение нагрузки в момент достижения заданной величины относительной деформации сжатия, равной 25%, к площади начального поперечного сечения образца.

Испытание проводят на машине, снабженной двумя плоско-параллельными площадками, которые могут сближаться с заданной постоянной скоростью. Образцы для испытаний могут иметь разную форму (цилиндр, параллелепипед с квадратным или прямоугольным основанием, трубка). Выбор формы и размеров образца обусловлен стандартами и техническими условиями.

## Прочность при статическом изгибе

При испытании материала на статический изгиб определяют *предел прочности* образца при изгибе в  $\text{кгс/см}^2$  — отношение наибольшего изгибающего момента к моменту сопротивления поперечного сечения образца, разрушающегося при испытании.

Испытание проводят на машине, позволяющей осуществить изгиб образца при помощи наконечника, передающего нагрузку (рис. 22).

Образцы для испытаний должны иметь форму бруска прямоугольного сечения.

### Ударная вязкость

Ударная вязкость материала характеризует способность материала проти-

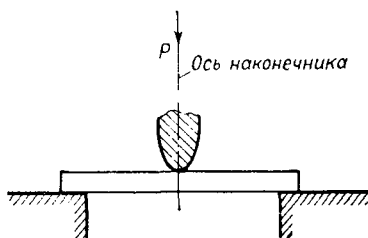


Рис. 22. Испытание на статический изгиб.

востоять динамическим нагрузкам, т. е. действию ударного усилия.

Ударная вязкость измеряется величиной работы, затраченной на разрушение образца, отнесенной к площади его поперечного сечения ( $\text{кгс} \cdot \text{см/см}^2$ ).

Определение ударной вязкости проводится на маятниковом копре (рис. 23), в котором образец свободно лежит на двух опорах, а ударная нагрузка прилагается к середине образца между опорами.

Образцы для испытаний должны иметь форму бруска прямоугольного сечения.

Определение ударной вязкости может быть выполнено на образцах без надреза и с надрезом. Форма, размеры и место расположения надреза должны соответствовать установленным требованиям. Глубину надреза выбирают так, чтобы оставшееся поперечное сечение составляло  $\frac{2}{3}$  от начального.

Ударная вязкость образца с надрезом представляет собой величину работы, затраченной на разрушение образца с надрезом, отнесенной к площади его поперечного сечения в месте надреза. По значениям ударной вязкости на образцах без надреза и с надрезом рассчитывают коэффициент ослабления показателя ударной вязкости в процентах:

$$K_z = \frac{a_k}{a_n} \cdot 100$$

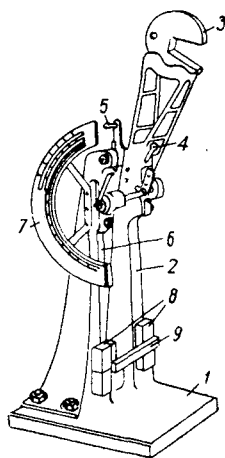


Рис. 23. Маятниковый копер:

1 — станина; 2 — стойка; 3 — маятник; 4 — собачка; 5 — рукоятка; 6 — стрелка; 7 — шкала; 8 — опоры; 9 — испытуемый образец.

где  $a_k$  — ударная вязкость образца с надрезом,  $\text{кгс} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ ;  
 $a_n$  — ударная вязкость образца без надреза,  $\text{кгс} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ .

### Т в е р д о с т ь

Способность материала сопротивляться вдавливанию в его поверхность постороннего предмета называется *твердостью*. Для определения твердости по Бринеллю в испытуемый образец вдавливается стальной шарик диаметром  $5 \pm 0,1 \text{ мм}$  с силой  $P$ .

Твердость в  $\text{кгс}/\text{см}^2$  вычисляется как отношение силы  $P$  (в  $\text{кгс}$ ) к поверхности отпечатка шарового сегмента (в  $\text{мм}^2$ ).

Установка для испытания состоит из прибора, обеспечивающего плавное наложение нагрузки при вдавливании шарика в испытуемый материал, и индикаторной головки для замера глубины вдавливания.

Образцы для испытаний должны иметь форму пластины или бруска.

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электрические свойства полимерных материалов обычно характеризуются следующими показателями:

тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ ;

диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ ;

удельным объемным электрическим сопротивлением  $\rho_v$ ;

удельным поверхностным электрическим сопротивлением  $\rho_s$ ;

электрической прочностью  $E_{\text{пр}}$ .

*Диэлектрические потери* — это потери энергии в диэлектрике в переменном электрическом поле в результате расхода ее на нагрев полимерного материала. Характеристикой диэлектрических потерь служит величина тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ . Тангенс угла диэлектрических потерь является мерой способности диэлектрика рассеивать подведенную к нему электрическую энергию. Часто эта величина определяется при 50 и 10<sup>6</sup>  $\text{гц}$ . Чем выше тангенс угла диэлектрических потерь, тем хуже диэлектрические свойства материала.

*Диэлектрическая проницаемость*  $\epsilon$  характеризует удельную диэлектрическую емкость материала и количественно равна отношению емкости конденсатора, заполненного испытуемым материалом, к емкости конденсатора равных размеров с вакуумом в качестве диэлектрика. Определение обычно проводят при 50 и 10<sup>6</sup>  $\text{гц}$ .

*Удельное объемное электрическое сопротивление*  $\rho_v$  представляет собой величину сопротивления электрическому току образца, имеющего форму кубика с величиной ребра 1  $\text{см}$ , и выражается в  $\text{ом} \cdot \text{см}$ . Электроды при этом испытании прижимаются к противоположным граням кубика.

*Удельное поверхностное сопротивление*  $\rho_s$  представляет собой сопротивление электрическому току поверхности образца равной 1  $\text{см}^2$  и выражается в  $\text{омах}$ .

*Электрическая прочность*  $E_{\text{пр}}$  равна максимальному значению

напряжения электрического тока в момент пробоя испытуемого образца ( $\kappa\text{в/мм}$ ) и находится по уравнению:

$$E_{\text{пр}} = \frac{V}{\delta}$$

где  $\delta$  — толщина образца, мм;

$V$  — пробивное напряжение,  $\kappa\text{в}$ .

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При производстве полимеров и пластических масс по установленным технологическим регламентам некоторые теплофизические свойства: теплоемкость, теплопроводность, коэффициенты линейного и объемного расширения — практически сохраняют постоянные значения, поэтому обычно их не контролируют.

Важным показателем для изделий из полимеров является *теплостойкость* — способность полимерных материалов деформироваться при нагревании. Известны два метода определения теплостойкости: по Мартенсу и по Вика.

### Теплостойкость по Мартенсу

Теплостойкость по Мартенсу характеризуется температурой, при которой образец, нагреваемый с постоянной скоростью и находящийся под действием постоянного изгибающего момента, деформируется на заданную величину.

Прибор для определения теплостойкости по Мартенсу состоит из термощафа, указателя деформации и зажимного устройства, конструкция которого изображена на рис. 24. Образцы для испытаний должны иметь форму брусков. Зажимное устройство с установленным образцом помещают в термощаф и в момент, когда отсчет на указателе деформации достигнет  $6 \pm 0,1$  мм, снимают показания термометра. Эта температура и является значением теплостойкости по Мартенсу.

### Теплостойкость по Вика

Теплостойкость по Вика характеризуется температурой, при которой стандартный металлический наконечник стержня внедряется под действием нагрузки в испытуемый образец, нагреваемый с постоянной скоростью в воздушной среде, на глубину 1 мм.

Прибор для этого определения состоит из нагружающего устройства, указателя деформации, термощафа, системы регулирования и измерения температуры. Одна из возможных схем нагружающего

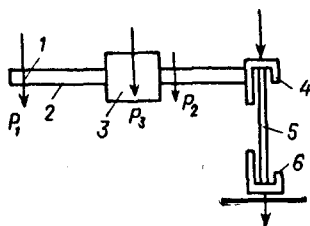


Рис. 24. Конструкция зажимного устройства прибора Мартенса:

1 — ось указателя деформации; 2 — рычаг; 3 — подвижный груз; 4 — верхняя зажимная головка; 5 — образец; 6 — нижняя зажимная головка;  $P_1$  — вес указателя;  $P_2$  — вес рычага и верхней зажимной головки;  $P_3$  — вес подвижного груза (0,65 кг).

устройства изображена на рис. 25. Форма наконечника цилиндрическая, снизу он должен иметь плоско отшлифованную поверхность площадью 1 мм<sup>2</sup>.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реологические свойства полимеров характеризуются вязкостью растворов и величиной обратной вязкости — *текучестью*. По значениям вязкости растворов может быть вычислен средний молекулярный вес полимера. Текучесть расплавов термопластов характеризуют показателем текучести расплавов (ПТР), определяемом на пластометре, а реактопластов — высотой стержня, отпрессованного в пресс-форме Рашига.

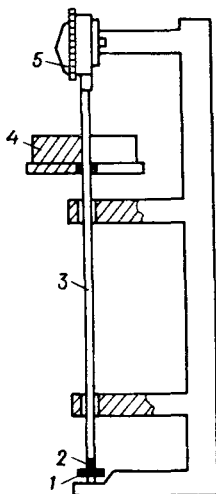


Рис. 25. Схема нагружающего устройства прибора типа Вика:

1 — образец; 2 — наконечник; 3 — стержень; 4 — груз; 5 — указатель деформации.

### Вязкость растворов

Вязкость (внутреннее трение) — свойство жидких, а также газообразных и твердых тел оказывать сопротивление их течению — перемещению одного слоя тела относительно другого под действием внешних сил.

Для определения вязкости разбавленных растворов полимеров применяется метод истечения жидкостей через капилляры. Распространенным прибором для измерения вязкости разбавленных растворов полимеров является вискозиметр Оствальда (рис. 26).

В правую часть вискозиметра впаян капилляр диаметром, например, 0,4—0,5 мм. В этом приборе определяют время свободного истечения растворителя и раствора, заключенных в объеме вискозиметра между метками *a* и *b*. Для получения достаточно точных результатов измерения вязкости растворов время истечения растворителя должно быть не менее 100 сек.

Измерение проводят при заданной температуре жидкости.

Вязкость растворов полимеров может быть выражена следующими показателями.

1. *Относительная вязкость* — отношение вязкости раствора к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_1 \rho_1}{t_0 \rho_0}$$

где  $t_1$  — время истечения раствора, сек;

$\rho_1$  — плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;

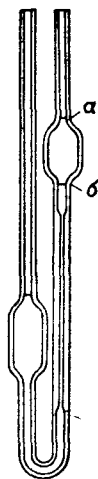


Рис. 26. Вискозиметр Оствальда.

$t_0$  — время истечения растворителя, сек;

$\rho_0$  — плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>.

2. *Удельная вязкость* — возрастание вязкости растворителя, вызванное растворением полимера, отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

где  $\eta$  — вязкость раствора, сек;

$\eta_0$  — вязкость растворителя, сек;

$\eta_{отн}$  — относительная вязкость.

3. *Приведенная вязкость* (число вязкости) — отношение удельной вязкости к концентрации раствора  $\frac{\eta_{уд}}{c}$ , где  $c$  — концентрация раствора, г полимера/100 мл растворителя.

4. *Характеристическая вязкость* (предельное число вязкости) — величина приведенной вязкости при бесконечном разбавлении раствора

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

Для определения характеристической вязкости измеряют вязкость раствора полимера при различных концентрациях и строят график зависимости  $\eta_{уд}/c$  от концентрации  $c$  (рис. 27). Экстраполяцией кривой до пересечения с осью ординат (нулевая концентрация) получают величину характеристической вязкости  $[\eta]$ .

Характеристическая вязкость связана с молекулярным весом  $M$  полимера уравнением (обобщенное уравнение Штаудингера):

$$[\eta] = KM^\alpha \text{ или } \lg M = \frac{1}{\alpha} (\lg [\eta] - \lg K)$$

где  $K$  и  $\alpha$  — постоянные\*.

Показатель  $\alpha$  представляет собой величину, учитывающую степень свернутости макромолекул в растворе (гибкость цепи); у жестких макромолекул  $\alpha \approx 1$ ; для гибких молекул, приближающихся по форме к сфере,  $\alpha \approx 0,5$ , у сильно заряженных макромолекул  $\alpha \approx 2$ .

Константа  $K$  (величина пропорциональности) характерна для каждого ряда полимергомологов и заданного растворителя.

Величины  $K$  и  $\alpha$  устанавливают один раз для определенных полимергомологических рядов и растворителей не вискозиметрическим методом, а, например, осмометрическим.

\* Значения  $K$  и  $\alpha$  для ряда полимеров приведены, например, в кн.: В. А. Баландин и др., Анализ полимеризационных пластмасс, изд. «Химия», 1967, стр. 74.

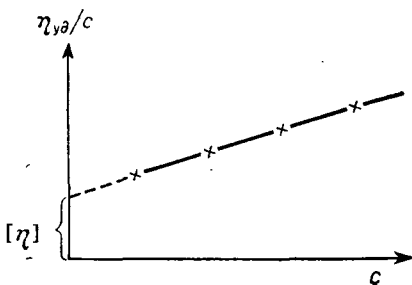


Рис. 27. Зависимость приведенной вязкости разбавленного раствора полимера от концентрации.

## Показатель текучести расплава (индекс расплава)

Показателем текучести расплава (ПТР) называется количество расплава полимера в граммах, выдавленное за 10 мин ( $г/10\text{ мин}$ ), при установленных температуре и давлении.

ПТР определяется на пластометре, измерительный узел которого состоит из стальной камеры с электрообогревом, в которую загружается испытуемый материал, полого поршня, капилляра и дополнительного груза. В нижней части камеры установлен капилляр, изготовленный из закаленной стали, длиной  $8,00 \pm 0,025\text{ мм}$  и диаметром отверстия  $2,095 \pm 0,005\text{ мм}$ ; для полимеров с показателем текучести от 25 до 250  $г/10\text{ мин}$  применяют капилляр диаметром  $1,180 \pm 0,012\text{ мм}$ . В камере устанавливают поршень, который заканчивается направляющей частью. На верхней части поршня имеется втулка, на которой устанавливается съемный груз. Вес груза с поршнем 2,16 кгс, а для полимеров с высокой вязкостью, например полиэтилена высокой плотности, — 5 кгс.

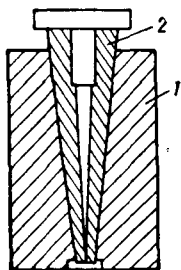


Рис. 28. Пресс-форма Рашига:

1 — стальная обойма;  
2 — съемный стальной конус.

## Текучесть по Рашигу

Текучесть термореактивных материалов обычно определяют высотой стержня эллиптического сечения, полученного при прессовании материала в пресс-форме Рашига, изображенной на рис. 28. При определении текучести фенолоформальдегидных пресс-порошков навеска материала составляет 7,5 г, температура пресс-формы  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , удельное давление  $300\text{ кгс/см}^2$ , продолжительность прессования 3 мин.

ПРОИЗВОДСТВО  
ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Обычно переработка полимеров состоит из двух отдельных стадий:

- 1) производство пластических масс;
- 2) производство изделий из пластических масс.

*Пластическими массами* называются твердые полимерные материалы, которые способны в условиях эксплуатации обратимо деформироваться под действием внешних сил. При переработке пластических масс в изделия при нагревании и под давлением они деформируются необратимо-пластически. Основой всех пластических масс являются полимерные соединения органического или элементарно-органического происхождения.

Известны разные системы классификации пластических масс, в том числе: 1) по поведению при нагревании, 2) по способам синтеза полимеров, из которых изготовлены пластические массы, и 3) по химическому составу.

По поведению при нагревании пластические массы, подобно полимерам, делятся на *термопластичные* и *термореактивные*.

По способам синтеза полимеров, из которых изготовлены пластические массы, они делятся на следующие классы:

пластические массы на основе полимеров, синтезируемых цепной полимеризацией;

пластические массы на основе полимеров, синтезируемых поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией;

пластические массы на основе химически модифицированных природных полимеров.

По химическому составу пластмассы делят на классы, в соответствии с видом полимерного компонента, на основе которого они изготовлены, например, пластические массы на основе поливинилхлорида, пластические массы на основе полистирола и т. д.

Особую разновидность пластических масс представляют собой газонаполненные материалы — пено- и поропласты.

*Пенопластами* называются газонаполненные пластмассы ячеистого строения. Ячейки пенопластов замкнуты и не сообщаются между собой, в пенопластах имеется лишь некоторое количество сообщающихся ячеек.



Основной отличительной особенностью пенопластов является малый объемный вес. Свойства пенопластов определяются объемом газовой фазы, заключенной в полимере, строением ячеек и химическим строением полимера.

*Поропласты* — газонаполненные материалы (губчатые), в которых ячейки сообщаются между собой. Поропласты газо- и паропропускаемы; звукоизоляционные свойства поропластов выше, чем пенопластов.

Газонаполненные пластмассы могут быть жесткими, полужесткими и эластичными. Эластичные газонаполненные пластмассы способны уменьшать вибрацию и являются хорошим амортизирующим материалом.

Газонаполненные материалы могут быть получены на основе почти всех полимеров.

Благодаря своей легкости, плавучести, высоким тепло-, звуко- и электроизоляционным свойствам, они приобрели большое значение во многих отраслях народного хозяйства.

Пластические массы представляют собой многокомпонентные композиции; основным компонентом в них является полимерное соединение, выполняющее функцию связующего. В зависимости от назначения в пластических массах могут содержаться:

1) стабилизаторы — соединения, повышающие стойкость полимеров в условиях эксплуатации и переработки;

2) смазывающие вещества (смазки), чаще всего жирные кислоты (стеариновая и олеиновая) — компоненты, предотвращающие прилипание к оборудованию в процессах изготовления пластмасс и их переработки в изделия;

3) пластификаторы — нелетучие растворители полимеров. Они изменяют весь комплекс физико-механических свойств полимеров в заданном направлении;

4) наполнители — инертные вещества, органические и неорганические, порошкообразные, волокнистые и рулонные, они могут выполнять следующие функции: улучшать механические свойства, повышать стойкость к действию разных сред, уменьшать усадку при изготовлении изделий, изменять электрические свойства и снижать стоимость материалов;

5) красители и пигменты — для получения окрашенных материалов.

Кроме перечисленных компонентов в пластмассах могут содержаться и другие добавки, например, вещества, понижающие горючесть материалов (антипирены); соединения, понижающие накопление зарядов статического электричества на изделиях; газообразователи — вещества, которые при нагревании переходят в газообразное состояние (они вводятся в композиции, предназначенные для получения газонаполненных пластмасс), и др.

По форме пластические массы — это сыпучие материалы в виде гранул, порошков или частиц волокнистого строения и рулонные материалы (наполнитель — ткани из органических и минеральных волокон и бумага), пропитанные полимерами.

Пленки, профили и листы целесообразно отнести к категории изделий из пластических масс, а не собственно пластических масс.

В тех случаях, когда для превращения полимера в пластическую массу нужно добавить лишь стабилизаторы, смазки и красители, это осуществляется непосредственно в производстве полимеров на его последних стадиях. Когда пластические массы получают смешением полимеров со значительными количествами наполнителей, пластификаторов или других компонентов, чья доля в составе пластической массы довольно значительна, изготовление пластических масс обычно отделяется от производства полимеров в обособленную производственную единицу.

Производство сыпучих пластических масс базируется на процессах смешения и диспергирования нескольких компонентов и превращения полученных композиций в порошок или гранулы. В результате смешения компоненты смеси равномерно распределяются во всем объеме. При диспергировании происходят существенные изменения физических характеристик одного или нескольких компонентов: растворение красителя в полимере, изменение размеров частиц наполнителя при смешении его с полимером и др. Смешение и диспергирование в ряде процессов протекают одновременно, поэтому эти процессы в последующем изложении будут рассматриваться совместно и именоваться смешением. Процессы смешения могут быть периодическими и непрерывными.

Основные стадии производства пластмасс: 1) подготовка сырья, 2) предварительное смешение, 3) окончательное смешение (пластификация, гомогенизация) и 4) гранулирование или измельчение.

Подготовка сырья может быть разной в зависимости от его вида и качества; обычно она включает следующие операции: 1) просев порошкообразного сырья; 2) изготовление концентратов — смесей полимеров с другими компонентами, чья весовая доля в композиции мала (9 : 1); 3) приготовление паст — перетертых смесей твердых компонентов, которые нуждаются в диспергировании, с жидкими компонентами (пластификаторами, маслами); 4) измельчение (например, смол в производстве некоторых марок термореактивных пресс-порошков).

Предварительное смешение имеет своей целью равномерное распределение компонентов смеси во всем объеме перемешиваемой массы. Процессы предварительного смешения можно условно разделить на две группы: 1) смешение сыпучих материалов и 2) смешение сыпучих материалов с жидкими. Физическое состояние исходных веществ в процессах первой группы сохраняется, во второй группе процессов одновременно со смешением может протекать и набухание полимерной составляющей.

Процессы смешения первой группы не требуют для своего осуществления больших усилий, поэтому конструкции этих смесителей сравнительно легки. Предварительное смешение можно проводить в аппаратах разных типов (рис. 29). Вращающиеся барабанные смесители пригодны для смешения любых сыпучих компонентов.

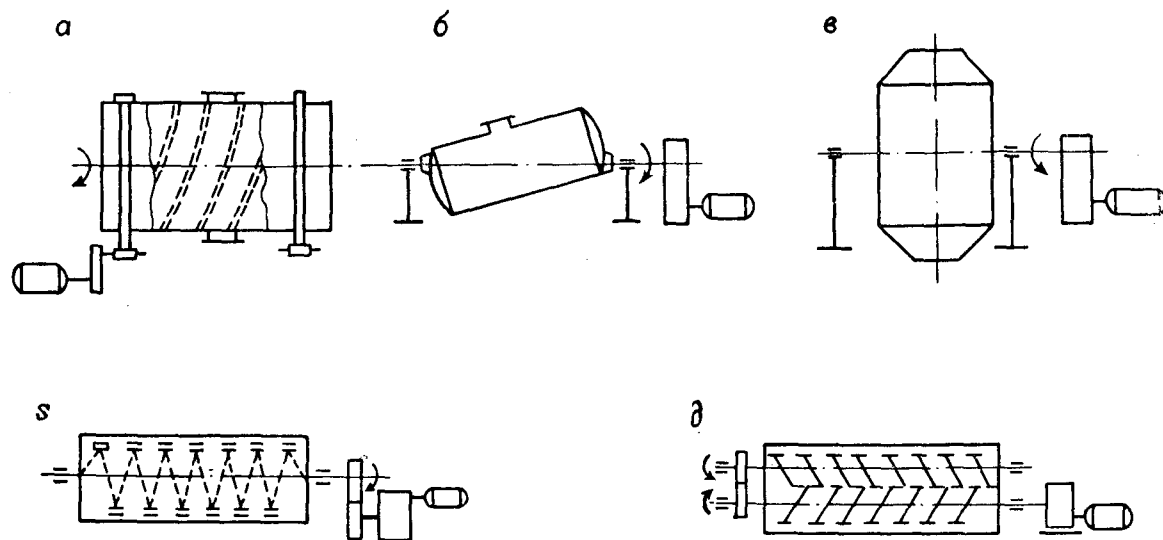


Рис. 29. Схемы смесителей для сыпучих материалов:

а — смешивой барабан;  
 б — «пьяная бочка»; в — биконический смеситель;  
 г — однолопастной смеситель; д — двухлопастной смеситель.

Лопастные смесители предназначены для смешения материалов, мало отличающихся своими плотностями.

На рис. 30 изображена схема турбоскоростного (вихревого) смесителя. Под действием вращающейся мешалки 3 внутри аппарата 2 возникают циркулирующие вихревые потоки, которые перемешивают загруженную смесь, одновременно происходит и вращение всей массы, которое ухудшает перемешивание. Для регулирования величины вращательного потока в аппарате имеется специальная лопасть 1, которая может устанавливаться под нужным углом и соответственно изменять

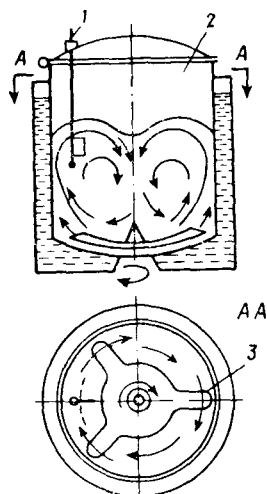


Рис. 30. Турбоскоростной смеситель:

1 — специальная лопасть; 2 — корпус; 3 — мешалка.

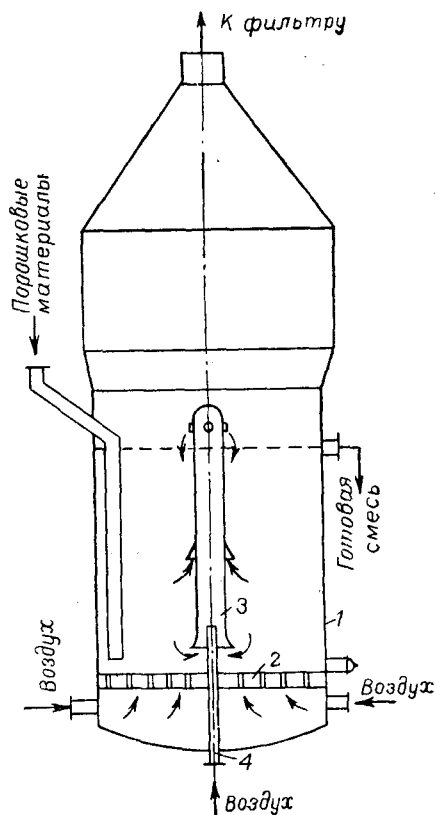


Рис. 31. Пневматический смеситель:

1 — корпус аппарата; 2 — решетка; 3 — трубы устройства для подъема порошковых материалов при помощи воздушных потоков; 4 — трубы для ввода воздуха.

величину вращательного потока. Стадии горячего смешения и охлаждения проводят раздельно в двух аппаратах, при этом смешение компонентов продолжается более короткое время, чем при совмещении процессов горячего смешения и охлаждения в одном аппарате.

Кроме механических используются и пневматические смесители (рис. 31). В нижней части таких аппаратов установлена газораспределительная решетка, через которую подается газ или воздух, перемешивающие содержимое аппарата.

Выбор аппарата зависит от состава композиции.

Окончательное смещение протекает при высоких температурах и сопровождается переходом полимерной составляющей в вязкотекучее состояние. В процессе смещения рабочие органы аппаратов создают в массе давление и вызывают в ней явления сдвига, которые способствуют гомогенизации массы. При перемешивании полимеров с высокой вязкостью деформация сдвига может привести к частичной деструкции полимеров.

Окончательное смещение может быть выполнено

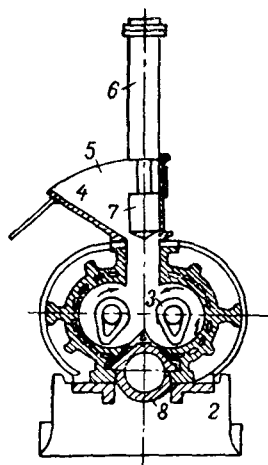


Рис. 32. Пластосмеситель (поперечный разрез):

1 — камера перемешивания; 2 — станина; 3 — фигурные валки; 4 — воронка для загрузки; 5 — крышка воронки; 6 — пневмодилндр загрузки; 7 — плунжер загрузки; 8 — затвор загрузочный.

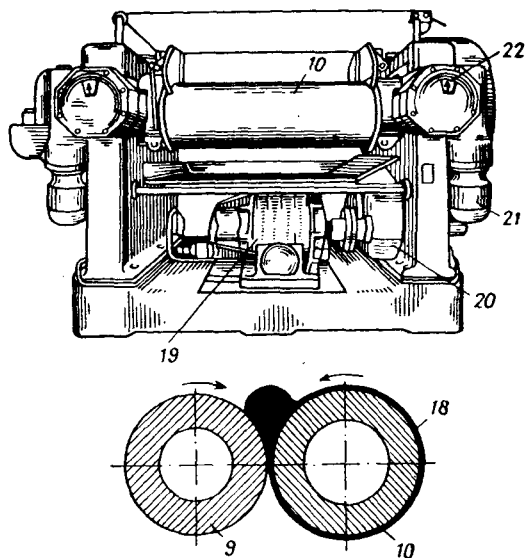


Рис. 33. Двухвалковые вальцы, работающие от индивидуального привода (внизу показана схема работы вальцов).

в аппаратах разных типов: смесительных вальцах, пластосмесителях и червячных смесителях.

Пластосмеситель состоит из корпуса с крышкой, внутри которого вращаются в противоположные стороны лопасти. Разрез одного из типов пластосмесителей изображен на рис. 32. При вращении лопастей потоки материала перемещаются в направлении вращения и перпендикулярно ему.

Смесительные вальцы (рис. 33) состоят из двух параллельных валков, вращающихся в противоположные стороны. Оси валков расположены в одной горизонтальной плоскости. Между цилиндрическими поверхностями валков существует зазор, в который затягивается вальцуемый материал. В этом зазоре материал сдавливается и в нем происходит сдвиг, усиливающийся тем, что валки вращаются с разной скоростью (отношение скоростей вращения переднего и заднего валков называется фрикцией). В результате деформации сдвига происходит перемешивание.

Червячные машины тоже могут быть использованы в качестве смесителей. Для процессов окрашивания пригодны одночервячные

машины, для перемешивания многокомпонентных систем применяют червячные машины с усиленным смешивающим действием. К числу таких машин относится одночервячный смеситель, известный под названием ко-кнетер (рис. 34). В этом агрегате червяк кроме вращательного движения совершает еще поступательно-возвратное —

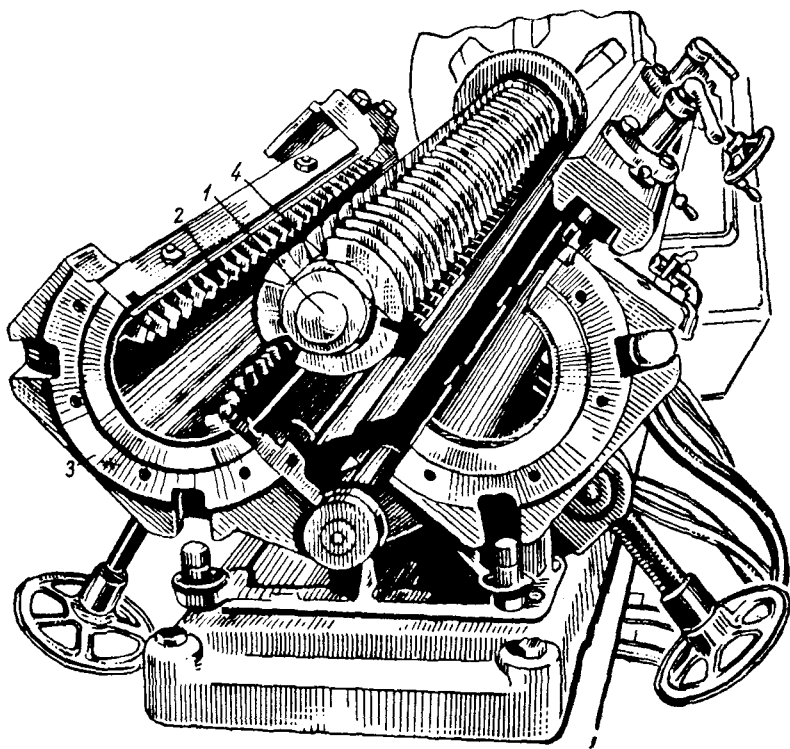


Рис. 34. Одночервячный пресс с осциллирующим червяком (ко-кнетер) в раскрытом положении:

1 — червяк; 2 — зубья; 3 — цилиндр; 4 — прорези червяка.

осциллирует. По всей длине винтовой нарезки сделаны прорези с интервалом, равным  $\frac{1}{3}$  шага. Цилиндр разъемный и состоит из двух половин; на его внутренней поверхности с интервалом, равным шагу нарезки, расположены зубья, входящие в канал червяка. При вращении червяка зубья перемещаются по винтовому каналу и прорезям в нарезке червяка, чем обеспечивается интенсивное перемешивание материала.

В качестве червячных смесителей используются и двухчервячные машины разных конструкций. Примером может служить двухчервячный пресс, изображенный на рис. 35. В этом прессе червяки расположены в вертикальной плоскости и вращаются в одну сторону.

В большинстве случаев материалы, предназначенные для переработки в изделия на червячных прессах и литьевых машинах, выпуск-

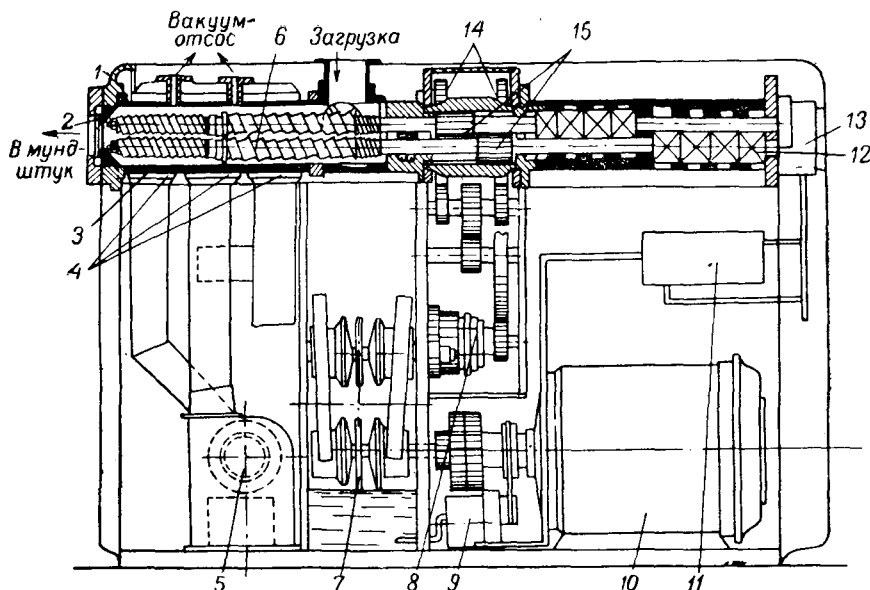


Рис. 35. Двухчервячный пресс:

1 — головка; 2, 3 — корпус; 4 — нагревательные элементы корпуса; 5 — вентилятор для охлаждения корпуса; 6 — червяк; 7 — вариатор; 8 — редуктор; 9 — насос для циркуляционной смазки; 10 — электродвигатель; 11 — радиатор водяного охлаждения маслосистемы; 12 — упорный узел; 13 — охлаждающее устройство червяков (барботеры); 14 — двоянная шестерня с наружным и внутренним сцеплением; 15 — шестерня с наружным сцеплением.

кают в гранулированном виде. Гранулирование пластмасс повышает их насыпную плотность и обеспечивает однородность материала по размерам частиц. Для гранулирования используют червячные прессы, в которых расплав продавливается через головку, представляющую собой диск с отверстиями. Выходящие жгуты разрезаются на гранулы вращающимся в плоскости головки двухлопастным ножом 2 (рис. 36).

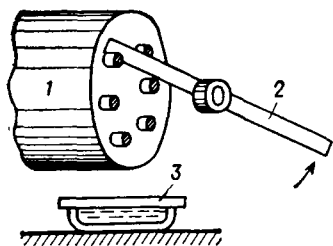


Рис. 36. Схема гранулирования:

1 — головка; 2 — вращающийся нож; 3 — ванна для охлаждения гранул.

после окончательного смешения в порошок используют мельницы ударного действия.

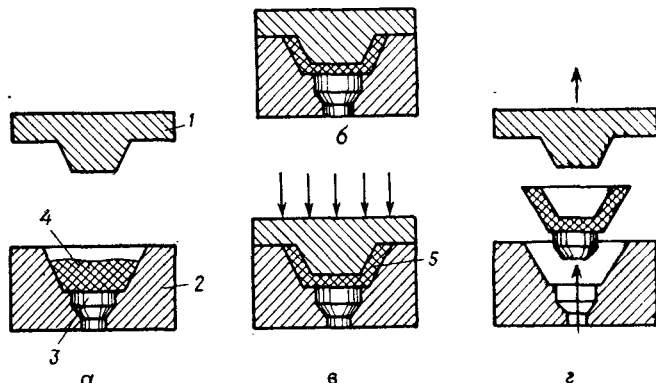
При переработке пластических масс в изделия основными методами: прессованием, литьем под давлением, экструзией и каландрованием — они нагреваются до перехода в вязкотекучее состояние. В этом состоянии пластмассы должны обладать определенной текучестью. Пластические массы с нужной текучестью могут быть изготовлены на основе полимеров с заданными реологическими свойствами (вязкость, текучесть). Реологические свойства полимеров важны при переработке пластмасс любыми методами. Поэтому при синтезе полимеров технологический процесс всегда создается с ориентацией на получение в первую очередь продукта с определенными реологическими свойствами и соответственно со всем комплексом показателей, которые их определяют (строение, молекулярный вес и полидисперсность).

### ПРЕССОВАНИЕ

Производство изделий из пластмасс прессованием осуществляется под давлением в пресс-формах, установленных на гидравлических прессах.

Рис. 37. Схема изготовления изделий способом прямого прессования:

а — загрузка пресс-материала в нагретую пресс-форму; б — закрытие пресс-формы; в — прессование (стрелками показано направление усилий, действующих на пресс-форму); г — выгрузка изделий; 1 — пуансон; 2 — матрица; 3 — выталкиватель; 4 — материал; 5 — изделие.



Процесс прессования, при котором материал загружается непосредственно в полость пресс-формы, называется *прямым* или *компрессионным* прессованием. В том случае, когда материал загружается не в полость пресс-формы, а в специальную загрузочную камеру, в которой он нагревается, а затем в вязкотекучем состоянии выдавливается в оформляющую полость формы, процесс называется *литьевым* (трансферным) прессованием.

Схема изготовления изделий прямым прессованием изображена на рис. 37. Пресс-материал загружается в оформляющую полость нижней



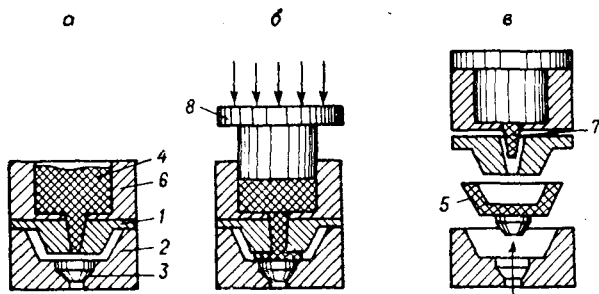


Рис. 38. Схема изготовления изделий способом литейного прессования:

а — пресс-форма нагрета и закрыта; б — введение расплавленного материала в пресс-форму под давлением пуансона загрузочной камеры; в — отделение загрузочной камеры и разъем пресс-формы;  
1 — пуансон; 2 — матрица; 3 — выталкиватель; 4 — материал; 5 — изделие; 6 — загрузочная камера; 7 — сопло; поршень загрузочной камеры.

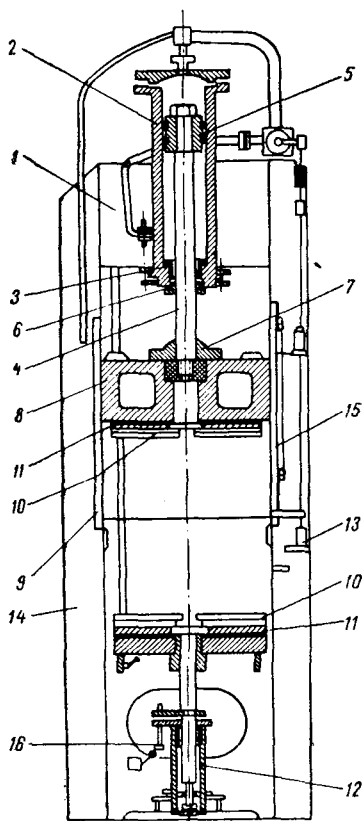


Рис. 39. Рамный пресс верхнего давления:

1 — рама; 2 — рабочий цилиндр; 3 — направляющая втулка; 4 — шток; 5 — дифференциальный поршень; 6 — уплотнение штока; 7 — опора штока; 8 — плита-ползун; 9 — направляющие планки; 10 — рабочие плиты; 11 — термоизоляционные прокладки; 12 — цилиндр выталкивателя; 13 — путевой контакт для замедления хода плиты; 14 — электрошкаф; 15 — конечные выключатели хода плиты; 16 — конечные выключатели хода выталкивателя.

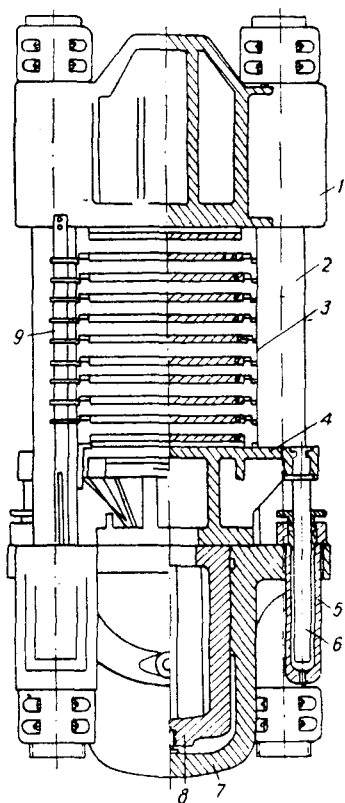


Рис. 40. Плиточный этапный гидравлический пресс:

1 — архитрав; 2 — колонна; 3 — плита; 4 — подвижной стол; 5 — вспомогательный цилиндр; 6 — вспомогательный плунжер; 7 — рабочий цилиндр; 8 — рабочий плунжер; 9 — рейка.

части пресс-формы — матрицу 2. Усилие пресса передается на пресс-материал через верхнюю часть пресс-формы пуансон 1. Готовое изделие 5 выталкивается из матрицы выталкивателем 3.

Схема изготовления изделий литьевым прессованием изображена на рис. 38. Пресс-материал загружается в загрузочную камеру 6 и нагревается в ней под небольшим давлением поршня 8. Нагретый материал в вязкотекучем состоянии выдавливается из загрузочной камеры в оформляющую часть пресс-формы — матрицу 2. До начала прессования в матрице устанавливают пуансон 1. После отверждения изделия поднимается поршень и загрузочная камера отделяется от пресс-формы. Готовое изделие 5 выталкивается из пресс-формы выталкивателем 3. Каналы, по которым течет материал, называются литниками, так же называется застывший в них материал 7. Литьевым прессованием можно получать более сложные изделия, чем прямым прессованием.

Для прессования изделий из пластмасс используют гидравлические прессы, одна из конструкций которых изображена на рис. 39. Пресс приводится в действие жидкостью низкого и высокого давления: при смыкании пресса — 8, а при прессовании — 200 ат. Слоистые листы и плиты прессуют без пресс-форм на многоэтажных плиточных гидравлических прессах (рис. 40).

Подготовка материала в современных процессах прессования состоит из двух операций: превращения порошкообразного материала в таблетки и предварительного подогрева таблеток. Подогрев таблеток сокращает цикл прессования и улучшает растекаемость материала в пресс-форме.

Основными параметрами процесса прессования являются температура, давление и время выдержки под высоким давлением. На современном оборудовании все операции процесса механизированы, а управление автоматизировано.

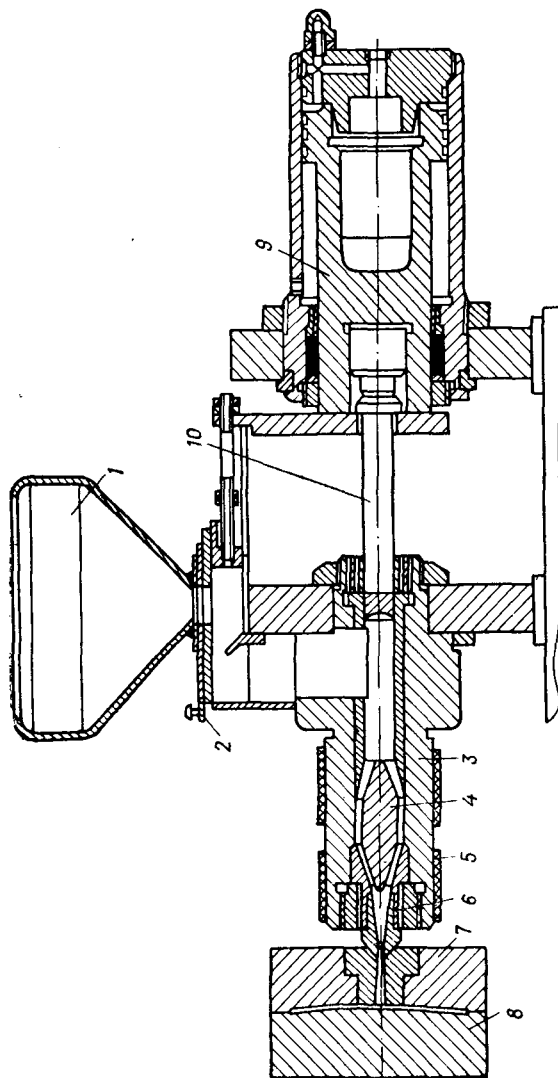
## ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Одним из основных методов переработки пластических масс в изделия является литье под давлением. Этим методом перерабатывают все термопластичные и некоторые термореактивные материалы (фенопласты). При изготовлении изделий литем под давлением гранулы материала нагреваются в цилиндре машины до вязкотекучего состояния и затем расплав давлением, создаваемым поршнем машины, впрыскивается в сомкнутую форму, откуда после охлаждения извлекается готовое изделие.

Схема литьевой машины изображена на рис. 41. Основные узлы машины: 1) загрузочный бункер с дозирующим устройством; 2) литьевой плунжер, выдавливающий расплав из нагревательного цилиндра в форму; 3) нагревательный цилиндр, в котором гранулы нагреваются и превращаются в расплав; 4) мундштук, состоящий из корпуса и сопла, который соединяет нагревательный цилиндр с формой

Рис. 41. Схема литьевой машины:

1 — загрузочный бункер; 2 — задвижка, регулирующая величину отверстия в корпусе дозирующего устройства; 3 — цилиндр; 4 — торпеда; 5 — нагреватели; 6 — муфта; 7 — неподвижная половина формы; 8 — подвижная половина формы; 9 — поршень; 10 — плунжер выпрыска.



при впрыске расплава; 5) форма; 6) замыкающий пресс, на котором установлена форма, удерживающий части формы в сомкнутом состоянии при впрыске расплава и охлаждении изделий и раскрывающийся при извлечении готового изделия.

Цикл литья под давлением состоит из следующих стадий: 1) смыкание формы; 2) впрыск расплава в форму; 3) выдержка в форме под давлением; 4) накопление пластицированного материала в цилиндре; 5) охлаждение изделия в форме; 6) раскрытие формы и выталкивание изделия.

В производственном цикле литья под давлением пластикация полимера происходит одновременно с охлаждением изделия, которое продолжается короткое время, так как температура формы в момент впрыска расплава сравнительно невысокая. В силу указанных причин метод изготовления изделий литьем под давлением прогрессивнее, чем прессование. Достоинством метода литья под давлением является также и то, что изделия, получаемые этим методом, требуют незначительной дальнейшей обработки.

Существенное значение в процессе литья под давлением имеет вязкость расплава, ею определяется усилие, которое нужно

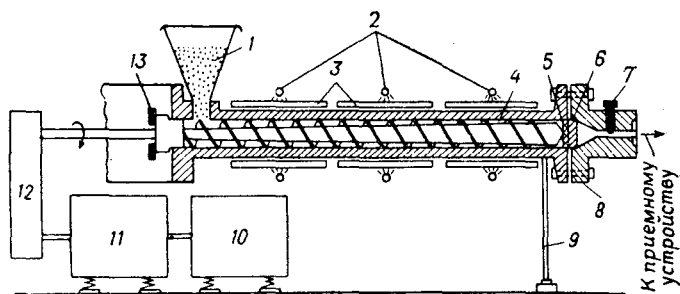
приложить для того, чтобы впрыснуть расплав в форму. Вязкость расплава регламентирована в технических требованиях на полимер величиной показателя текучести расплава.

## ЭКСТРУЗИЯ (ВЫДАВЛИВАНИЕ)

Экструзией названы процессы производства ряда изделий (труб, пленок, листов и др.) на червячных прессах (экструдерах),

Рис. 42. Схема червячного пресса:

1 — бункер; 2 — система охлаждения; 3 — система обогрева; 4 — червяк; 5 — сетка; 6 — решетка; 7 — клапан для регулирования давления; 8 — узел крепления головки; 9 — передняя опора; 10 — двигатель; 11 — вариатор; 12 — передаточная; 13 — упорный подшипник.



оснащенных формующими устройствами — головками. Для производства большинства изделий применяют одночервячные прессы (рис. 42). Твердый полимер загружают в бункер червячного пресса, откуда он сыпается в канал червяка. Расплавленный полимер продавливается через пакет сеток и нагнетается в головку, откуда

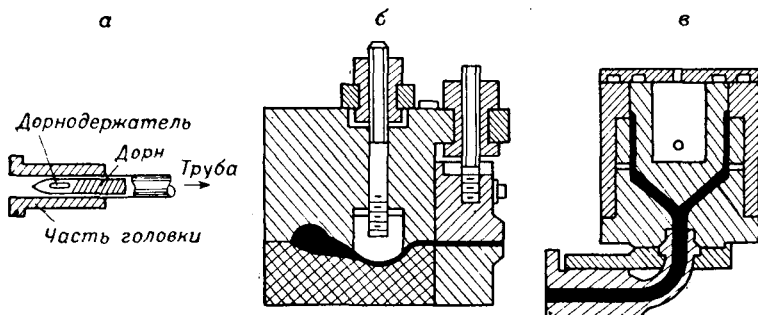


Рис. 43. Головки для получения разных изделий:

а — труб; б — листов; в — рукавной пленки.

выходит сформованное изделие, охлаждаемое затем в специальных приемных устройствах.

Производительность червячного пресса зависит от диаметра, длины, конструкции и скорости вращения червяка.

Схемы головок для получения труб, пленок и листов изображены на рис. 43.

Примером использования червячных прессов в производстве изделий из пластмасс может служить производство полиэтиленовых

пленок. Агрегат для производства пленок с пневматическим растяжением цилиндрического рукава изображен на рис. 44. В этом агрегате образование расплава происходит в червячном прессе, формование цилиндрического рукава осуществляется головкой 7. Пневматическое растяжение производится сжатым воздухом, подаваемым внутрь рукава 8 через головку. Выход воздуха из рукава

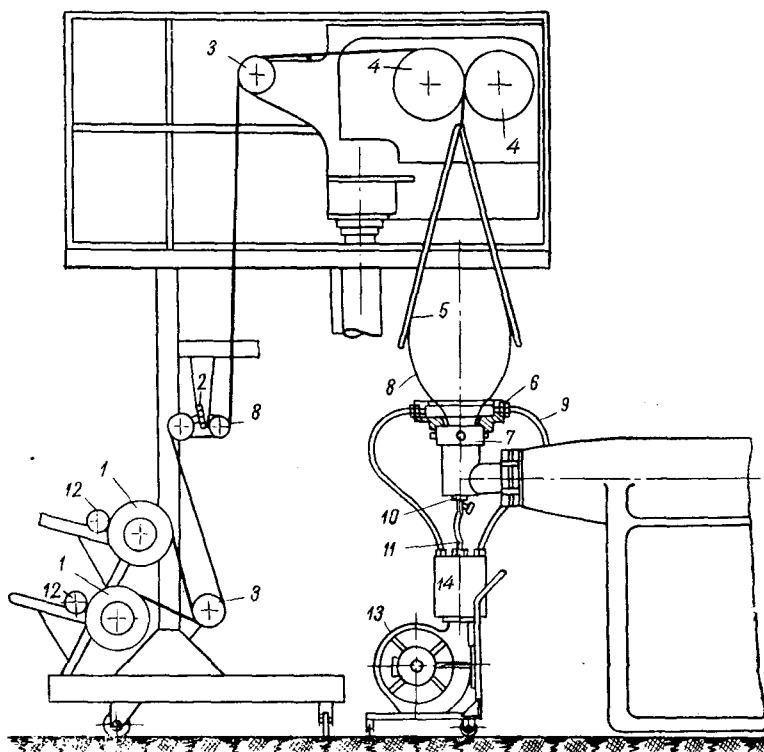


Рис. 44. Пленочный агрегат:

1 — намоточные валки; 2 — режущее приспособление; 3 — направляющий валок; 4 — тянущие отжимные валки; 5 — направляющие (складывающие) щеки; 6 — охлаждающее кольцо; 7 — головка червячного пресса; 8 — рукав пленки; 9 — шланг подачи охлаждающего воздуха; 10 — регулировочный вентиль; 11 — подача воздуха для раздувания рукава; 12 — втулки для намотки пленки; 13 — воздуходувка; 14 — ресивер для воздуха.

закрывается тянущими отжимными валками 4, которые зажимают рукав. Интенсивное охлаждение рукава производится воздухом, нагнетаемым воздуходувкой 13 в охлаждающее кольцо 6, расположенное над головкой. Складывается рукав с помощью двух щек 5. Кромки сложного рукава обрезают режущим приспособлением 2, после чего образуются два полотна, которые наматывают на бобины 12 раздельно. Все узлы, обеспечивающие пневматическое растяжение, оттяжку пленки, складывание рукава, обрезку кромок и намотку пленки, входят в устройство, которое принято называть приемным.

На одном и том же червячном прессе можно изготовить разные

изделия. Для производства каждого изделия используются соответствующие головки и приемные устройства.

Для переработки на червячных прессах пригодны разные полимеры с определенными значениями вязкости расплавов (показателей текучести расплава) и не содержащие посторонних включений.

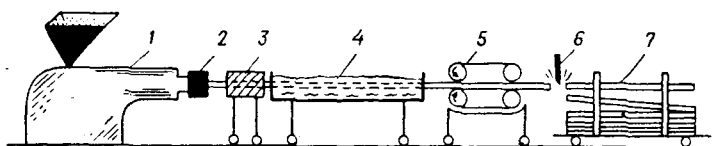


Рис. 45. Схема технологической линии для получения труб:  
1 — червячный пресс; 2 — головка; 3 — калибрующее устройство; 4 — ванна для охлаждения; 5 — тянущее устройство; 6 — режущее устройство; 7 — устройство для укладки труб.

Трубы получают на агрегате (рис. 45), который состоит из червячного пресса с трубной головкой, калибрующего устройства, охлаждающей ванны, тянущего и режущего устройств. Расплав полимера выдавливается червячным прессом через трубную головку, горячая труба направляется в специальную насадку, в которой она калибруется и охлаждается. Из калибрующей насадки труба оттягивается в ванну, в которой она дополнительно охлаждается и затем разрезается на отрезки заданной длины.

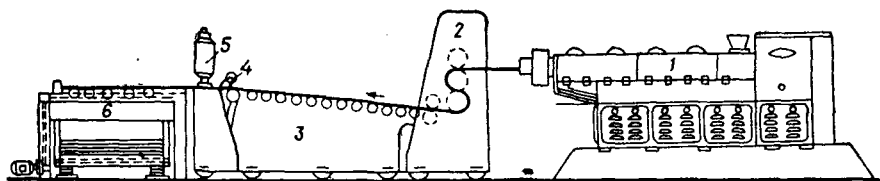


Рис. 46. Агрегат для производства листов из термопластов:  
1 — червячный пресс; 2 — гладильные валки; 3 — рольганг; 4 — тянущие валки; 5 — режущее устройство; 6 — штабелер.

Для получения листов служит агрегат (рис. 46), состоящий из червячного пресса с плоскощелевой головкой, гладильных валков, которые полируют поверхность листа, рольганга, на котором лист охлаждается окружающим воздухом, тянущих валков, режущего устройства и укладчика листов.

## ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛИСТОВ

Изделия из нагретых листов формуют путем их вытяжки и прижима к поверхности формы. Многие изделия экономически целесообразно изготовлять этим методом, а крупногабаритные изделия с небольшой толщиной стенок изготовляют только этим

методом. Усилие, необходимое для формования, может быть создано механически, гидравлически, пневматически, при помощи вакуума или комбинированным воздействием каких-либо двух усилий, например механического и пневматического.

Основные методы формования (схематически изображены на рис. 47):

1. Штампование осуществляется формованием нагретого листа при помощи матрицы и пуансона на гидравлическом, механическом или пневматическом прессе.

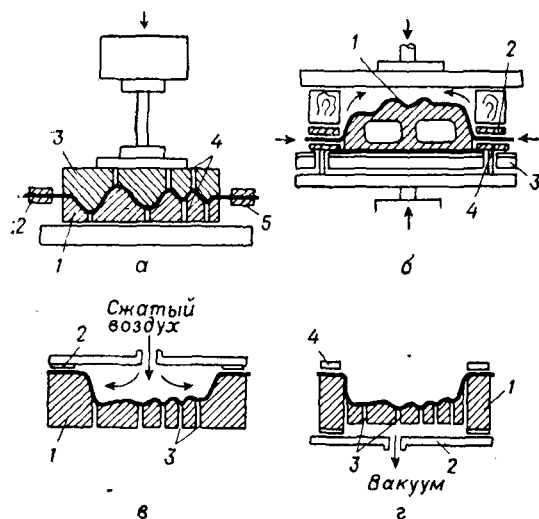


Рис. 47. Основные методы формования изделий из листового термопластичного материала.

- а — Штампование: 1 — матрица; 2 — лист; 3 — пуансон; 4 — отверстия для выхода воздуха; 5 — прижимная рама.
- б — Формование с проскальзыванием листа в прижимной раме: 1 — пуансон; 2 — верхняя прижимная полурама; 3 — упор; 4 — нижняя прижимная полурама.
- в — Формование сжатым воздухом: 1 — матрица; 2 — прокладка; 3 — отверстия для выхода воздуха.
- г — Вакуум-формование: 1 — матрица; 2 — вакуумный стол; 3 — вакуумные каналы; 4 — прижимная рама.

должно обеспечить ее герметичность. Пневмоформование можно комбинировать с механической или вакуумной вытяжкой.

4. При вакуумном формовании из полости между листом и формой отсасывается воздух. Давление, необходимое для вытяжки листа, создается за счет разности между атмосферным давлением и давлением в полости между листом и поверхностью матрицы. Нагретый лист пластика вытягивается за счет указанной разности давлений и прижимается к поверхности формы. Как и при пневмоформовании, крепление листа должно обеспечить герметичность формы.

Существует ряд разновидностей вакуумного формования, их обычно объединяют в две группы: 1) негативное формование, при

2. Формование с проскальзыванием листа осуществляется натягиванием нагретого листа на неподвижную форму (пуансон). Вначале лист помещается на нижнюю половину рамы и нагревается, затем прижимную раму замыкают и опускают ее вниз, натягивая при этом сжатый в ней лист на неподвижную форму. Усилие, с которым смыкаются обе половины рамы, позволяют листу проскальзывать между ними по мере их опускания.

3. Пневмоформование осуществляется вытяжкой нагретого листа пластика сжатым воздухом. Границей вытяжки является поверхность формы (матрицы), к которой прижимается нагретый лист. Крепление листа к форме

котором нагретый лист втягивается внутрь формы (матрицы) и 2) позитивное формование, при котором нагретый лист формируется на поверхности выпуклой формы (пуансона).

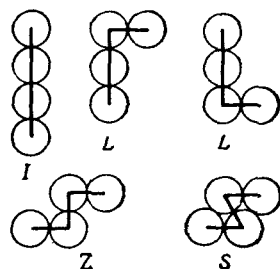
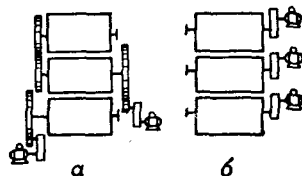
Управление современными вакуум-формовочными машинами автоматизировано. Листовой материал для формования должен обладать комплексом особых свойств: должен удлиняться в нагретом состоянии до заданных величин, при нагревании до этого состояния не разлагаться; охлажденное изделие должно сохранять приданную ему форму в обычных условиях.

## КАЛАНДРОВАНИЕ

Процесс получения полотна заданной толщины путем обработки размягченного полимерного материала на каландрах назы-

Рис. 48. Каландры разных конструкций:

а — с приводом от двух электродвигателей; б — с приводом от индивидуальных электродвигателей к каждому валку; в — схемы размещения валков I-, Г-, L-, Z- и S-образных каландров.



в

вается каландрованием. Максимальная ширина полотна зависит от ширины валков, толщина полотна регулируется величиной зазора между валками. Известны каландры разных конструкций, их основными отличительными признаками являются число валков и их расположение; используются трех- и четырехвалковые каландры (рис. 48).

Для регулирования зазора между валками каландры оснащены устройствами, которые обеспечивают перемещение валков в обоих направлениях. Полимерный материал, пластицированный на вальцах или в червячном прессе, непрерывно подается в питающий зазор каландра и проходит через каждый зазор между валками только один раз. В последнем зазоре полотно калибруется с заданной точностью и оттягивается натяжными роликками, вращающимися с регулируемой скоростью.

Каландрование широко применяется для производства пленок и листовых материалов; оно является основным методом производства поливинилхлоридных пленок. Каландрование применяют также для тиснения поверхности пленок или листов, обработки поверхности жестких полимерных материалов, дублирования пленок с тканью.



## ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Производство изделий из многих п е н о п л а с т о в состоит во вспенивании полимеров в формах в высокоэластическом состоянии при помощи специальных газообразующих веществ. Последние могут быть твердыми или жидкими. При нагреве полимера с газообразующим веществом до температуры, несколько превышающей температуру перехода полимера в высокоэластическое состояние, под давлением образовавшегося газа происходит вспенивание, газы распределяются в полимере, некоторая часть их растворяется в нем.

Из числа органических газообразователей обычно применяются азосоединения, сульфонилгидразины, нитрозосоединения и азиды кислот. В качестве неорганических газообразователей широко пользуются углекислым аммонием и бикарбонатом натрия.

Производство изделий из пенопластов осуществляется двумя методами: 1) прессовым и 2) беспрессовым.

**П р е с с о в ы й м е т о д.** Технологический процесс производства пенопластовых изделий этим методом состоит из следующих стадий: 1) смешение полимера с газообразователями и другими компонентами; 2) прессование заготовок из композиции; 3) вспенивание заготовок.

Смешение компонентов проводят в шаровых мельницах, прессование композиции — в закрытой форме на прессе. Композиция в форме уплотняется, а затем нагревается. При разложении газообразователя давление газа достигает  $80\text{--}120 \text{ кгс/см}^2$ . После снятия давления масса вспенивается.

**Б е с п р е с с о в ы й м е т о д.** Изделия по этому методу получают без стадии образования заготовок в прессах, непосредственно из гранул полимера, содержащего газообразующие вещества. Производство изделий по этому методу обычно состоит из двух стадий: 1) предварительное вспенивание полимера и 2) окончательное вспенивание гранул в формах или конструкциях, сопровождающееся спеканием гранул с образованием пенистого изделия. Этот процесс может происходить в разборных ограничительных формах, а также в свободных объемах конструкции, которые нужно заполнить пенопластом.

Предварительное вспенивание состоит в получении вспененных гранул путем нагревания полимера с добавкой газообразующего агента до температуры выше  $T_c$ .

При окончательном вспенивании предварительно вспененные гранулы загружают в форму и нагревают. Процесс расширения газов, протекающий при постоянной температуре в ячейках гранул, приводит к возникновению давления внутри закрытой формы и вызывает сильное обжатие гранул, их деформацию и спекание в сплошное изделие. Спекание протекает тем успешнее, чем больше степень увеличения объема гранул и, соответственно, давление, под которым находятся пленки полимера в соприкасающихся ячейках; максимальное давление в форме достигает  $3,8 \text{ кгс/см}^2$ .

Окончательное вспенивание может проводиться периодическим методом в формах, а при получении листов и пленок — непрерывным методом в специальных агрегатах.

Производство п о р о п л а с т о в осуществляется следующими способами: 1) спеканием частиц термопластических полимеров; 2) выщелачиванием из полимерной композиции наполнителя; 3) вспениванием водных растворов соединений, способных образовывать трехмерные структуры; 4) вспениванием эластичных полимеров, насыщенных газом.

При получении поропластов спеканием частиц полимеров они подвергаются нагреву. Время нагрева полимерных частиц должно обеспечить нагрев лишь поверхностных слоев частиц до вязкотекучего состояния; при достижении этого состояния диффузионные процессы обеспечивают соединение частиц между собой. В результате спекания образуется пористое изделие (так получают, например, сепараторные пластины для аккумуляторов из поливинилхлорида).

Примером процесса, основанного на выщелачивании наполнителей из полимерных композиций, может служить способ получения другого типа сепараторных пластин для аккумуляторов. Сепараторы этого типа изготавливают, как и в описанном случае, также на основе поливинилхлоридной смолы. В этом процессе поливинилхлорид смешивают с растворителем и крахмалом и затем из него формируют полотно, из которого крахмал вымывают.

Вспенивание водного раствора мочевиноформальдегидной смолы с образованием пористого материала мипора может служить примером 3-й группы процессов. Мипора — теплоизоляционный материал, широко используемый во многих областях машиностроения и строительства.

Вспениванием полимеров, насыщенных газами, получают губчатый пластифицированный поливинилхлорид. По этому способу поливинилхлоридную смолу, смешанную с пластификатором (пасту), насыщают углекислым газом в автоклаве под давлением при низкой температуре. После насыщения пасты газом давление резко снижают до атмосферного, паста вспенивается и ее быстро прогревают; поливинилхлоридная смола желатинируется, и образуется поропласт.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЦЕПНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС НА ИХ ОСНОВЕ

## ПОЛИЭТИЛЕН

**Н**изкомолекулярный полимер этилена впервые был синтезирован Густавсоном в России в 1884 г.

Полиэтилен был получен в лабораторных условиях при давлении более 1000 ат и температуре порядка 180 °С в 30-х годах текущего столетия в Англии и СССР. Промышленное производство полиэтилена впервые было организовано в Англии в 1937 г.

В промышленном масштабе выпускают полиэтилен низкой и высокой плотности. Методы производства разных видов полиэтиленов различны.

Соответственно давлению, при котором протекает полимеризация этилена, полиэтилен низкой плотности иногда называют полиэтиленом высокого давления, полиэтилен высокой плотности, синтезируемый при низком давлении, — полиэтиленом низкого давления, а синтезируемый при среднем давлении — полиэтиленом среднего давления.

Метод с применением высокого давления является наиболее экономичным и имеет преимущественное распространение в производстве полиэтилена. Выпуск полиэтилена с применением высокого давления в 1970 г. составил во всем мире ~ 78% от всего количества изготовленного полиэтилена, остальная часть выпущена двумя другими методами. В США в 1967 г. из суммарного количества полиэтилена высокой плотности 73% было изготовлено при среднем давлении.

## СЫРЬЕ

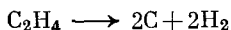
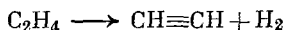
Этилен — бесцветный газ с температурой кипения —103,8 °С и температурой плавления —169,2 °С. Плотность газообразного этилена при 0 °С и 760 мм рт. ст. 1,26 г/л, а при 25 °С и 1400 ат 557 г/л. Этилен характеризуется критической точкой 9,5 °С при 50,6 ат.

Теплоемкость этилена 0,6 кал/(г·град) (при  $p = \text{const}$ ,  $t = 15$  °С). Температура самовоспламенения этилена в воздухе 546 °С; область взрывоопасных концентраций в воздухе находится в пределах 3—34 объемн. %.

Этилен устойчив к действию тепла до 350 °С, при температуре выше указанной он начинает разлагаться. В зависимости от температуры разложение может протекать в следующих направлениях:



при более высоких температурах



Этилен получают путем пиролиза \* предельных углеводородов, при температуре 780—830 °С.

Сырье для пиролиза можно разделить на следующие группы: попутные газы — газы, выделяющиеся при добыче нефти и при ее стабилизации на промыслах и заводах; продукты переработки нефти; природные углеводородные газы.

В попутных газах для пиролиза могут быть использованы этановая, пропановая и бутановая фракции, а также газовый бензин. Из продуктов переработки нефти для пиролиза пригодны газы, содержащие этан и пропан, сжиженные газы — пропановая и бутановая фракции — и бензины прямой гонки, обладающие низким октановым числом.

Из природных углеводородных газов для пиролиза используют этановую фракцию. В результате пиролиза углеводородов образуются пиролизный газ, смола и кокс. Пиролизный газ представляет собой смесь многих компонентов: этилена, пропилена, водорода, метана, этана, пропана и углеводородов с большим числом атомов углерода. Кроме перечисленных компонентов пиролизный газ содержит воду, сероводород и сернистые соединения, примеси ацетиленовых соединений, окись и двуокись углерода и кислорода.

Этилен для производства полиэтилена должен быть высококонцентрированным (не менее 99,9%) и очень чистым. Выделение этилена соответствующей чистоты проводится в специальном цехе газоразделения. В этом цехе пиролизный газ перед разделением сжимают компрессорами в четыре-пять ступеней до 42 ат. После каждой ступени газ охлаждают, отделяют его от водо-углеводородного конденсата, после чего очищают от серосодержащих соединений водным раствором метаноламина или едкого натра. После очистки газа от серосодержащих соединений его подвергают ректификации, в результате которой от него отделяется основная масса углеводородов с числом углеродных атомов 4 и выше. Затем пиролизный газ осушают с помощью активной окиси алюминия или цеолитов. От ацетиленовых соединений пиролизный газ освобождают селективным гидрированием на специальном катализаторе. Пиролизный газ после стадий

\* Пиролизом называют процесс термического разложения углеводородов под действием высоких температур.

компримирования и охлаждения, сероочистки, отделения от основной массы углеводородов  $C_4$  и выше, осушки и гидрирования ацетиленовых соединений подвергается разделению. Выделение этилена (и пропилена) можно произвести двумя методами: абсорбционным и низкотемпературным фракционированием. При абсорбционном методе из пиролизного газа абсорбируют бутаном при  $-20^\circ C$  этан, пропан, этилен и пропилен, затем насыщенный абсорбент подвергают многоступенчатой ректификации и из него выделяют этилен и пропилен требуемого качества.

При низкотемпературном фракционировании подготовленный к выделению этилена пиролизный газ компримируется до 30—40 ат и охлаждается до такой степени, чтобы сконденсировать все углеводороды, кроме метана. Метан и водород отделяются, а углеводородный конденсат подвергается последовательной ректификации в нескольких колоннах, где из него выделяют этилен и пропилен.

Этилен, предназначенный для производства полиэтилена, должен иметь следующий состав:

	Высокое давление	Металл- органичес- кие ката- лизаторы	Окисные катализа- торы
Этилен, объемн. %, не менее . .	99,9	99,6	99
Ацетилен, объемн. %, не более	0,0005	0,0001	0,001
$CO_2$ , объемн. %, не более . . .	0,001	0,002	0,003
$CO$ , объемн. %, не более . . .	0,0005	0,0005	0,002
$O_2$ , объемн. %, не более . . . .	0,001	0,0001	0,005
$S$ , мг/м <sup>3</sup> , не более . . . . .	Отсутствие	1	1
$H_2O$ , точка росы, $^\circ C$ , не выше	—60	—60	—50
Предельные углеводороды, объ- емн. %, не более . . . . .	—	0,4	0,8

Содержание водорода лимитируют, потому что его присутствие во всех случаях уменьшает молекулярный вес полимера, он является регулятором молекулярного веса. В некоторых случаях водород специально вводят в этилен для понижения молекулярного веса полиэтилена.

При производстве полиэтилена при высоком давлении примеси этилена влияют следующим образом. Ацетилен способен «сшивать» образующиеся полимерные цепи, поэтому он ухудшает некоторые свойства полиэтилена. Кислород является инициатором процесса, поэтому его присутствие в этилене затрудняет управление процессом. Двуокись и окись углерода ухудшают качество полиэтилена, их присутствие в этилене увеличивает содержание в полиэтилене кислородосодержащих групп. Серусодержащие соединения ингибируют процесс полимеризации этилена.

При производстве полиэтилена при низком давлении в присутствии катализаторов Циглера — Натта примеси в этилене влияют следующим образом. Кислород разлагает катализаторный комплекс; при содержании кислорода более 0,4% процесс полимеризации прекращается. Влага разлагает катализаторный комплекс, вслед-

ствие чего возрастает расход катализатора. Ацетилен воздействует на каталитическую систему, содержание в этилене даже 0,0001% ацетилена снижает скорость полимеризации, а соответственно, и выход полимера. Двуокись и окись углерода уменьшают скорость полимеризации и понижают молекулярный вес полимера. Сернистые соединения — сильные яды для катализаторов.

При производстве полиэтилена при среднем давлении в присутствии окиснохромового катализатора примеси в этилене влияют следующим образом. Кислород понижает скорость полимеризации; при увеличении содержания кислорода с 0,0001 до 0,0043 объемн. % скорость полимеризации падает в 7 раз. Ацетилен замедляет полимеризацию этилена; при содержании ацетилена в количестве 0,05% полимеризация практически прекращается. Молекулярный вес полиэтилена при содержании ацетилена до 0,034% остается неизменным; при увеличении количества ацетилена до 0,049 объемн. % молекулярный вес резко падает. Окись углерода замедляет полимеризацию этилена и существенно снижает молекулярный вес. Двуокись углерода замедляет полимеризацию и снижает молекулярный вес.

### ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ (ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ)

Полиэтилен низкой плотности получают непрерывной полимеризацией этилена при давлении от 1500 до 2500 *ат* и температуре до 300 °C в присутствии небольших количеств инициаторов радикальной полимеризации. В качестве инициаторов используют в основном кислород или перекисные соединения. Реакция полимеризации этилена экзотермична, на 1 кг образующегося полиэтилена выделяется ~860 ккал.

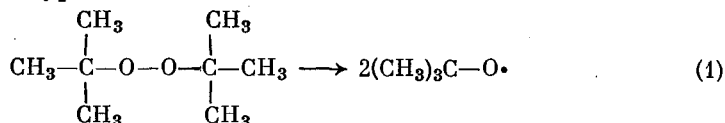
Высокомолекулярный полимер может образовываться только при высокой концентрации этилена, поэтому процесс полимеризации проводят при высоких давлениях, при которых плотность, а следовательно, и концентрация этилена в 450—500 раз выше, чем при атмосферном давлении.

### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

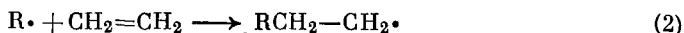
Полимеризация этилена при высоком давлении представляет собой цепную реакцию, протекающую по радикальному механизму. Проведение радикальной полимеризации затруднено не только тем, что процесс происходит при высоких давлениях и температурах, но и тем, что теплота полимеризации очень высока, поэтому без эффективного отвода тепла при увеличении конверсии на 1% температура в реакторе будет повышаться на 12—13 град.

В качестве инициаторов полимеризации применяют кислород и органические перекиси (ди-*трет*-бутилперекись, перекись лаурила

и др.). Неустойчивая связь перекиси —O—O— разрывается под действием тепла с образованием свободных радикалов. При использовании в качестве инициатора ди-*трет*-бутилперекиси (наиболее часто используемого инициатора) реакцию образования радикалов можно выразить уравнением:



Образующийся по реакции (1) первичный радикал (обозначим его R·) реагирует с молекулой этилена, образуя новый радикал, являющийся активным центром, на котором в дальнейшем и происходит рост цепи:



В случае применения в качестве инициатора кислорода последний реагирует с этиленом, образуя перекиси и гидроперекиси (см. стр. 23), которые иницируют полимеризацию точно так же, как и ди-*трет*-бутилперекись.

Инициаторы применяются в малых по отношению к этилену концентрациях. В частности, концентрация кислорода при производстве полиэтилена составляет всего 0,002—0,006 объемн. %.

При получении некоторых марок полиэтилена с повышенной механической прочностью процесс полимеризации проводят с помощью двух разных инициаторов, при этом их вводят отдельно, в разные зоны реактора.

В процессе роста цепи число актов присоединения мономера до гибели макрорадикала определяется главным образом концентрацией этилена; в условиях процесса число таких актов составляет 500—1000 на каждый радикал.

При обрыве цепи диспропорционированием на конце одной из макромолекул имеется двойная связь.

Важное значение имеют реакции передачи цепи на полимерные молекулы, при этом образуются длинные и короткие боковые цепи; скорость этих реакций определяет степень разветвленности макромолекул.

Эффективность процесса полимеризации этилена определяется скоростью реакции и свойствами получаемого полимера. Для непрерывных процессов (технологический процесс полимеризации этилена непрерывный) важное значение имеет еще одна характеристика — конверсия этилена — доля превращения его в полиэтилен за один проход. Эта величина, равная отношению количества получающегося в единицу времени полимера к количеству поданного в реактор за то же время этилена, тем больше, чем больше скорость реакции.

Перечисленные показатели находятся в непосредственной зависимости от следующих параметров технологического процесса: 1) температуры, 2) давления, 3) концентрации инициатора и 4) времени пребывания этилена в реакционном пространстве.

1. С увеличением температуры возрастает скорость полимеризации и, следовательно, конверсия (рис. 49); молекулярный вес полиэтилена с повышением температуры падает.

Повышение температуры процесса увеличивает количество двойных связей в полимере и степень его разветвленности.

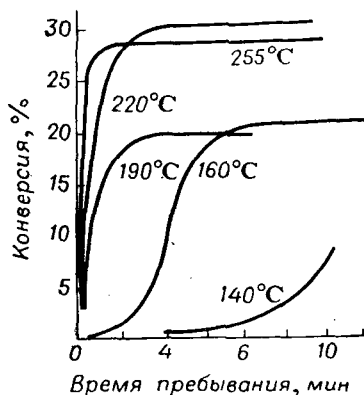


Рис. 49. Зависимость конверсии этилена от времени пребывания в аппарате при разных температурах.

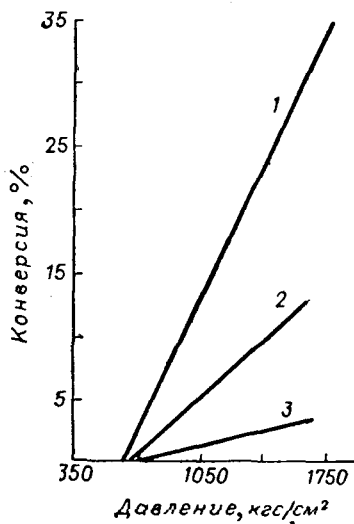


Рис. 50. Зависимость конверсии этилена от давления при различных концентрациях кислорода: 1 — 0,0455%; 2 — 0,0069%; 3 — 0,0010%.

2. С увеличением давления растет скорость процесса и соответственно конверсия (рис. 50). Анализ полимеров, полученных при разных давлениях, показал, что с увеличением давления растут молекулярный вес и плотность полимера, поэтому улучшаются физико-механические свойства.

3. С увеличением концентрации инициатора (кислорода) увеличивается конверсия этилена (рис. 51).

Установлено, что для перекисных инициаторов скорость полимеризации прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. С увеличением концентрации инициатора понижается молекулярный вес полимера и соответственно ухудшаются его физико-механические свойства.

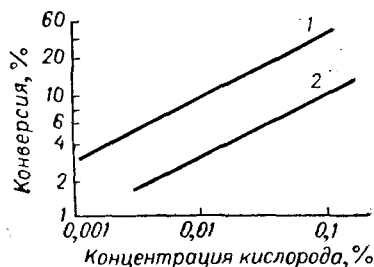


Рис. 51. Зависимость конверсии от концентрации кислорода при разных давлениях: 1 — 1266; 2 — 844 кг/см².

4. Влияние времени пребывания этилена в реакционном пространстве на его конверсию представлено на рис. 49. В исследованном интервале температур (от 140 до 255 °C) конверсия становится постоянной после определенного времени пребывания этилена в сфере



реакции; дальнейшее пребывание этилена в реакционном пространстве не увеличивает конверсию. Это объясняется тем, что инициатор в условиях реакции распадается очень быстро, вследствие чего полимеризация прекращается.

Влияние параметров процесса на свойства полимера и конверсию этилена представлено в табл. 1.

Таблица 1

Влияние параметров процесса на свойства полимера и конверсию этилена

Характеристика процесса и полимера	Изменение параметров при повышении		
	давления	температуры	концентрация $O_2$
Конверсия	Увеличивается	Увеличивается	Увеличивается
Молекулярный вес	»	Уменьшается	Уменьшается
Насыщенность	Уменьшается	Резко увеличивается	Не установлено
Разветвленность	»	То же	» »
Предел прочности при растяжении	Увеличивается	Резко уменьшается	» »
Плотность	»	Уменьшается	» »

При полимеризации этилена выделяется большое количество тепла, которое, если его вовремя не отвести, вызывает повышение температуры реакционной массы. С повышением температуры резко возрастает скорость процесса, что приводит, в свою очередь, к еще более интенсивному выделению тепла, процесс склонен к самоускорению. Кроме того, при значительном повышении температуры в реакторе может происходить разложение этилена на углерод, водород и метан. Эта реакция носит взрывной характер, температура при этом может достигать  $800^\circ C$  и более, давление также может повышаться до 4—6 тыс. ат.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Сущность процесса производства полиэтилена состоит в том, что этилен, сжатый под давлением 1500—2500 ат и содержащий введенный в него инициатор, непрерывно загружают в реактор, в котором при  $180—300^\circ C$  часть этилена превращается в полиэтилен. Из выгруженной реакционной массы путем снижения давления отделяют расплавленный полимер от непрореагировавшего этилена. Полиэтилен гранулируют и смешивают с необходимыми добавками. Непрореагировавший этилен очищают и возвращают в производственный цикл.

В промышленности используются установки двух типов, различающиеся конструкцией реакционного аппарата. В установках первого типа используют трубчатые реакторы (реактор идеального вытеснения)

второго типа — реакторы с мешалками (реактор идеального смешения).

Эффективность процесса полимеризации этилена в трубчатом реакторе определяется следующими основными параметрами:

размером труб, температурой теплоносителя в рубашке реактора, температурой инициирования полимеризации, максимальной температурой реакции, давлением в реакторе,

скоростью подачи этилена, от которой зависит продолжительность пребывания мономера в реакторе, числом точек, в которых инициатор и этилен вводятся в реактор, и количеством и типом агента передачи цепи.

По одному из возможных вариантов процесса, протекающему в трубчатом реакторе при давлении  $\sim 1500$  ат с кислородом в качестве инициатора, основными стадиями являются:

- 1) дозировка инициатора;
- 2) смешение свежего и возвратного этилена перед первой ступенью сжатия;
- 3) первая ступень сжатия этилена многоступенчатыми (шести-ступенчатыми) компрессорами первого каскада;
- 4) смешение свежего этилена с возвратным (рецикловым) под давлением 250 ат;
- 5) вторая ступень сжатия этилена;
- 6) полимеризация этилена в реакторе;
- 7) дросселирование реакционной массы после реактора;
- 8) отделение (сепарация) в отделителе высокого давления непрореагировавшего этилена от полиэтилена;
- 9) возврат непрореагировавшего этилена в смеситель перед компрессорами второго каскада;
- 10) дросселирование расплава полиэтилена и растворенного в нем этилена после отделителя;
- 11) отделение этилена в отделителе низкого давления;
- 12) возврат этилена из отделителя низкого давления во всасывающую линию компрессоров первого каскада;
- 13) гранулирование полиэтилена;
- 14) окончательная обработка — составление партий полиэтилена, окрашивание, стабилизация, вторичное гранулирование и упаковка.

Принципиальная схема одной нитки производства полиэтилена в трубчатом реакторе изображена на рис. 52.

Свежий этилен из цеха газоразделения поступает в коллектор 2 и оттуда в смеситель 3, в котором смешивается с возвратным этиленом из отделителя низкого давления и с кислородом в количестве до 0,0025 объемн. %. Смесь поступает в компрессор первого каскада 4, где сжимается до 250 ат, а затем в смеситель 5, в который вводится возвратный этилен из отделителей высокого давления 9. Смесь свежего и возвратного этилена далее разделяется на два потока. Каждый из них направляется в компрессор второго каскада 6, где сжимается до 1380—1450 ат, и, пройдя огнепреградитель 7, поступает в трубчатый реактор 8.

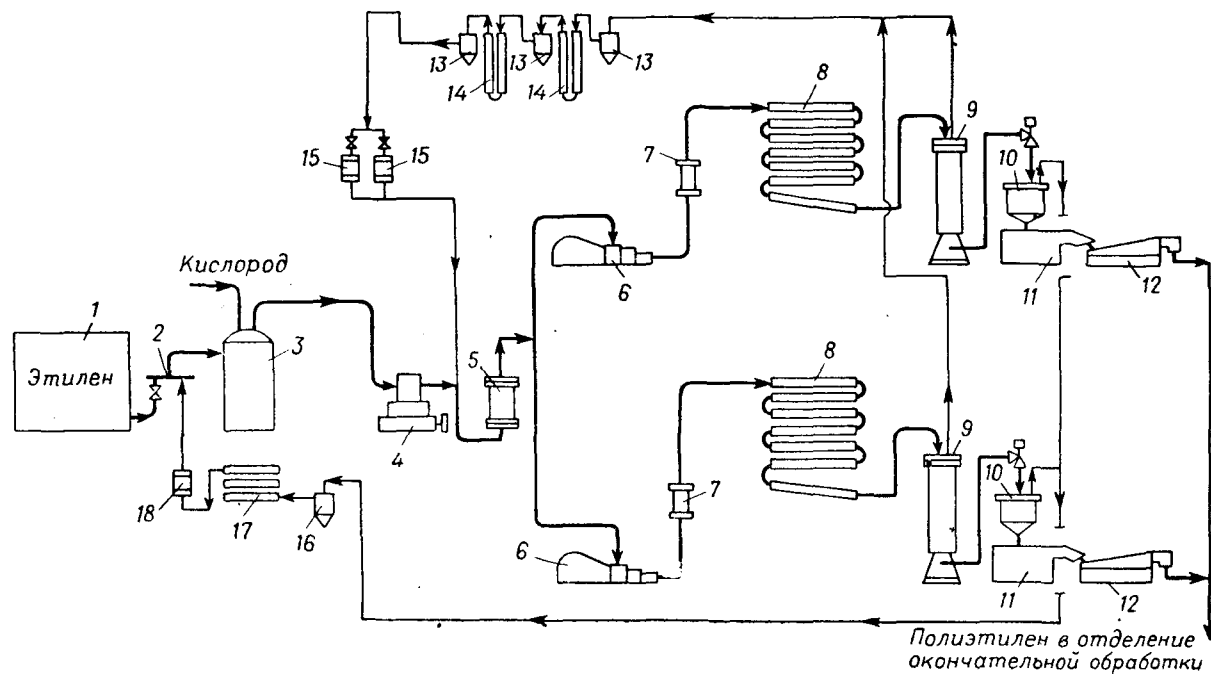


Рис. 52. Принципиальная схема производства полиэтилена при высоком давлении:

- 1 — цех газоразделения; 2 — коллектор; 3 — смеситель этилена низкого давления; 4 — компрессор первого каскада; 5 — смеситель этилена высокого давления; 6 — компрессор второго каскада; 7 — огнепреградитель; 8 — трубчатый реактор; 9 — отделитель высокого давления; 10 — отделитель низкого давления; 11 — гранулирующий агрегат; 12 — вибросито; 13, 16 — циклонный сепаратор; 14, 17 — холодильники; 15, 18 — фильтр.

Реактор условно разделен на три зоны: в зоне подогрева газ нагревается до 140—150 °С; в зоне реакции происходит полимеризация этилена, при этом температура повышается до 240—275 °С за счет тепла реакции; в зоне охлаждения температура реакционной массы несколько снижается. Далее реакционная смесь с помощью дросселирующего вентиля перепускается в отделитель высокого давления 9. При этом давление снижается до 250 ат и смесь этилена с полиэтиленом разделяется (в реакторе при давлении ~1500 ат она гомогенна). Непрореагировавший этилен из верхней части отделителя направляется в циклонные сепараторы 13 и холодильники 14. В этих аппаратах этилен отделяется от унесенных частиц полимера, охлаждается и поступает на смешение со свежим газом в смеситель 5, а затем возвращается в цикл.

Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя высокого давления через дросселирующий вентиль направляется в отделитель низкого давления 10, в котором поддерживается давление 1,5—6 ат.

Здесь расплав полиэтилена освобождается от остатков растворенного в нем этилена и направляется в гранулирующий агрегат 11. Гранулы полиэтилена охлаждают водой на вибросите 12 и пневмотранспортом передают в отделение окончательной обработки. Этилен, выделившийся в отделителях низкого давления, объединяется в один общий поток, и, пройдя очистку и охлаждение в циклонном сепараторе 16, холодильнике 17 и фильтре 18, поступает в коллектор 2 свежего этилена.

Компрессор первого каскада только восполняет в системе убыль этилена за счет образования полимера и потерь, поэтому производительность компрессора первого каскада может быть значительно меньше (примерно в 5 раз) производительности компрессора второго каскада; в описанной схеме один компрессор первого каскада обеспечивает работу двух реакторов.

Технологическая схема производства полиэтилена в реакторе с мешалкой не отличается от схемы производства в трубчатом реакторе. Полимеризация этилена в реакторе с мешалкой обычно проводится с участием органических перекисей в качестве инициаторов. Конверсия этилена в реакторе с мешалкой составляет 15—18%. Конверсия этилена в трубчатом полимеризаторе при описанном режиме находится на уровне 10—11%, при интенсификации процесса она может возрасти, по-видимому, до 24%. Главным фактором, лимитирующим возможность повышения конверсии этилена, является проблема отвода тепла реакции.

Оба метода производства — в трубчатом реакторе и в реакторе с мешалкой — конкурентоспособны; выбор метода зависит от конкретных условий производства — его технико-экономических показателей.

Трубчатый реактор конструктивно проще, чем реактор с мешалкой, но металлоемкость трубчатого реактора больше и управление им сложнее.

Управление процессом должно обеспечить постоянство следующих параметров процесса: температуры, давления, подачи этилена в реактор.

Поддержание большого числа параметров на заданном уровне с высокой точностью осуществляется автоматической системой регулирования.

Способы регулирования для обоих типов установок несколько различны.

В трубчатом реакторе при иницировании кислородом давление поддерживается автоматически с помощью вентиля, дросселирующего реакционную массу из реактора: при повышении давления вентиль открывается, при понижении — прикрывается. Температура регулируется путем изменения температуры воды в рубашках реактора (при медленных изменениях температуры), а также небольшими изменениями давления: при росте температуры давление несколько снижается, вследствие чего уменьшается скорость реакции.

Для предотвращения налипания полимера на стенки трубчатый реактор оборудован автоматическим устройством, через определенные промежутки времени резко снижающим давление в реакторе на заданную глубину. При этом пленка полимера срывается со стенок реактора и теплопередача восстанавливается.

В реакторе с мешалкой давление регулируется так же, как и в трубчатом, — с помощью дросселирующего вентиля. Температура регулируется путем автоматического изменения дозировки инициаторов: при повышении температуры дозировка инициатора уменьшается, при понижении температуры — увеличивается. Поскольку для реактора с мешалкой передача тепла через стенку играет незначительную роль, колебаний давления, способствующих отрыву пленок со стенок, в нем не требуется. В целом система автоматического управления в реакторах с мешалкой проще, чем в трубчатых реакторах, и качество регулирования выше; системы регулирования остальных узлов и аппаратов в установках обоих типов одинаковы. Количество газа, подаваемого компрессорами первого каскада, регулируется автоматически числом ходов поршней, компрессоры второго каскада имеют постоянную производительность. Во всех аппаратах автоматически поддерживаются давление, температура, в отделителях высокого и низкого давления регулируется уровень расплавленного полимера.

Технология производства полиэтилена при высоком давлении развивается в направлении увеличения мощности полимеризационного агрегата; перспективными являются установки мощностью 50 тыс. *т/год*.

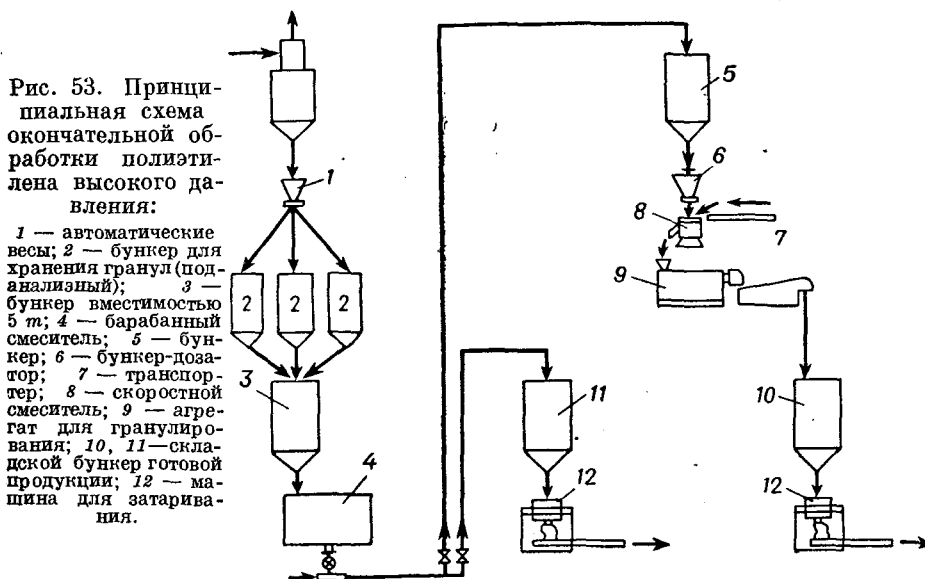
Процесс совершенствуется в направлении повышения давления до 2500—3000 *ат* и более, а также применения смесей инициаторов и строгого их распределения по зонам реактора, что позволит полнее использовать реакционный объем аппарата.

Окончательная обработка полиэтилена имеет целью получение однородных партий, смешение со стабилиза-

торами и другими добавками, гранулирование и упаковку, в зависимости от назначения полиэтилена; она может проводиться по двум схемам:

- 1) составление партий и упаковка;
- 2) смешение со стабилизаторами и красителями, гранулирование и упаковка.

Технологическая схема окончательной обработки изображена на рис. 53.



Гранулы полиэтилена поступают в циклон, из которого удаляется воздух, и оттуда самотеком ссыпаются в автоматические; порционные весы 1. После взвешивания гранулы направляют в один из трех бункеров 2, в которых хранят до получения результатов анализа, а затем выгружают в сортовой бункер 3 вместимостью 5 т полиэтилена. Чтобы получить однородные партии, гранулы перемешивают в барабанном смесителе 4 (куда они поступают самотеком из бункера 3). Далее, если полиэтилен не нужно смешивать со стабилизаторами и красителями, его транспортируют в товарный бункер 11 склада готовой продукции и затем направляют в расфасовочную машину 12 для взвешивания и затаривания в мешки.

Если полиэтилен должен быть смешан со стабилизаторами и красителями, его из барабанного смесителя 4 направляют в бункер 5 и оттуда через бункер-дозатор 6 в скоростной смеситель 8. Компоненты, с которыми нужно перемешать полиэтилен, ленточными и ячейковыми транспортерами 7 подают в тот же смеситель 8. После смешения первичных гранул полиэтилена с нужными компонентами содержимое скоростного смесителя загружают в агрегат для гранулирования 9.

Окрашенные стабилизированные гранулы транспортируют в товарный бункер 10 и затем в машину для взвешивания и затаривания 12.

**Основное оборудование.** Трубчатый полимеризатор состоит из прямых отрезков труб, соединенных калачами. Аппарат изготавливается из высококачественных сталей. Длина труб и их диаметр могут быть разными. Производительность реактора зависит от его размеров.

Прямые участки труб и калачи снабжены рубашками. Все рубашки трубчатки соединены между собой последовательно. В качестве теплоносителя применяется перегретая вода. Первая зона трубчатки предназначена для подогрева этилена. В рубашку этой зоны полимеризатора противотоком к этилену подается перегретая вода с температурой 160 °С. В рубашки второй и третьей зоны трубчатки, соединенные последовательно, подается противотоком к потоку реакционной массы вода с температурой 200—220 °С. При помощи этой воды в рубашках второй зоны снимается тепло реакции полимеризации. В третьей зоне температура реакционной массы понижается до 220—230 °С.

Применять для охлаждения полимеризатора воду с более низкой температурой нельзя, потому что при этом на стенках трубчатки может образоваться пленка из полиэтилена, которая ухудшит теплопередачу.

Реактор с мешалкой (рис. 54) представляет собой вертикальный толстостенный аппарат диаметром 300—400 мм, высотой 6000—7250 мм, емкостью 250—500 л. Он изготовлен из специальной высококачественной стали и состоит из двух секций. В верхней секции корпуса расположен встроенный электродвигатель мешалки, который работает непосредственно в среде этилена высокого давления. Корпус этой секции снабжен рубашкой и охлаждается водой и частично этиленом, поэтому изоляция обмотки электродвигателя не перегревается. Вал электродвигателя соединен с валом мешалки с помощью шарнира. Нижняя секция реактора образует реакционный объем; в ней установлена мешалка, вращающаяся со скоростью 1000—1500 об/мин. Верхняя и нижняя цапфы мешалки опираются на радиально-упорные подшипники. Для разогрева реактора корпус нижней секции снабжен рубашкой. Смазка всех подшипников осуществляется смесью этилена и полимера.

Этилен подают в реактор по зонам: в верхнюю секцию для смазки и охлаждения подшипников и в одну или две зоны нижней реакционной секции. Полиэтилен и непрореагировавший этилен выгружают из нижней части реактора.

Остальные аппараты представляют собой рассчитанные на соответствующее давление цилиндрические емкости разных размеров с различными внутренними устройствами в зависимости от назначения аппарата.

Все они снабжены предохранительными приспособлениями для предотвращения разрыва аппаратов при превышении давления.

В связи с высокой экзотермичностью реакции полимеризации этилена (тепловой эффект  $\sim 860$  ккал/кг) величину производительности установок и максимальной конверсии определяет возможность отвода тепла.

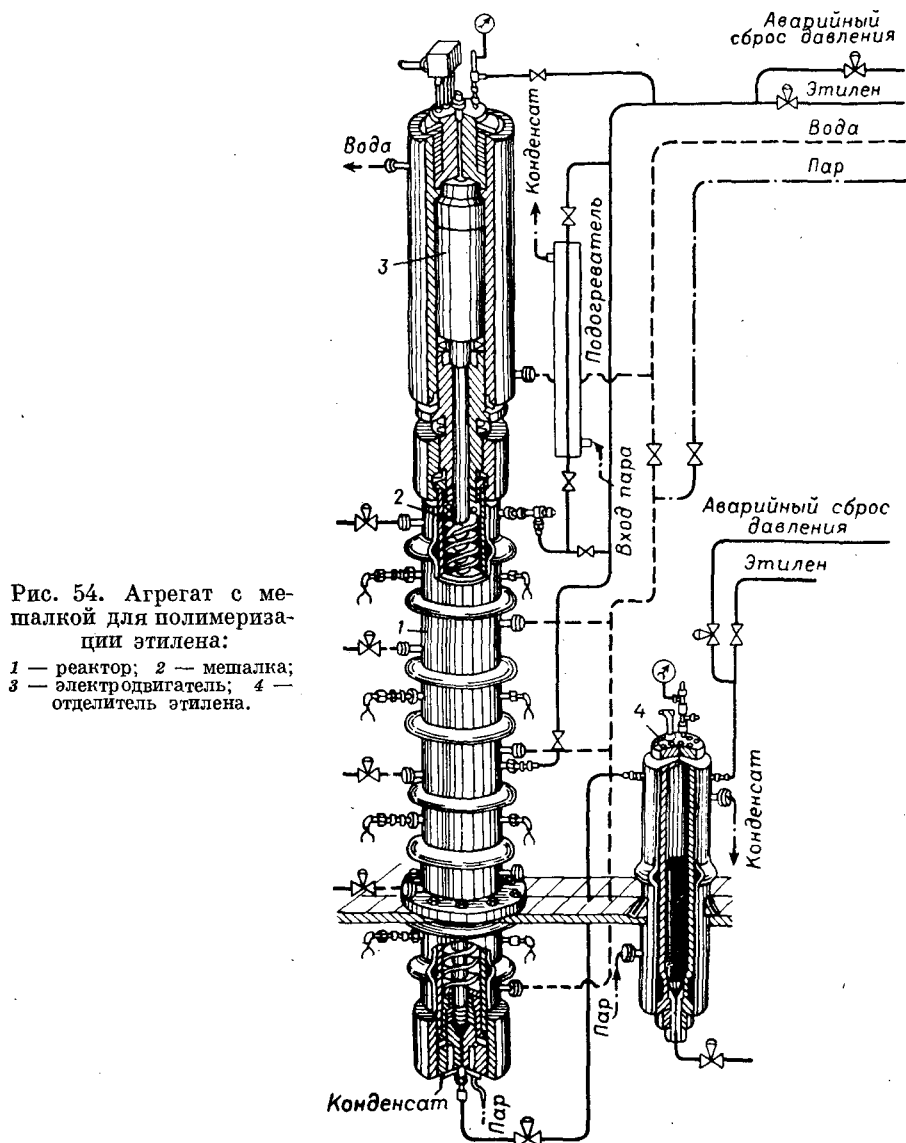


Рис. 54. Агрегат с мешалкой для полимеризации этилена:

1 — реактор; 2 — мешалка;  
3 — электродвигатель; 4 —  
отделитель этилена.

Трубчатый реактор представляет собой реактор идеального вытеснения; проходя по реактору, реакционная масса не перемешивается. Поэтому чтобы началась полимеризация, входящий этилен разогревают до  $180^\circ\text{C}$ .



Количество тепла, которое можно отвести при помощи рубашки, сравнительно невелико, так как коэффициент теплопередачи мал из-за большой толщины стенок трубчатки, а поверхность трубчатки лимитируется конструктивными размерами реактора (диаметром и длиной труб).

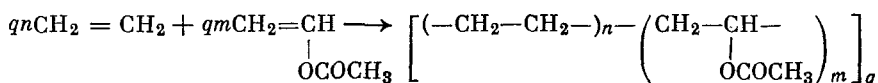
В реакторе с мешалкой тепловой баланс более благоприятен, так как реактор питается холодным этиленом, поэтому непрореагировавший этилен отводит больше тепла, чем в трубчатом реакторе.

Реактор с мешалкой — это реактор идеального смешения; входящий газ полностью смешивается с реакционной массой, и, таким образом, входящий газ с температурой 30—40 °С, воспринимая тепло полимеризации, нагревается до температуры реакции.

### СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Из ряда сополимеров, которые могут быть получены совместной полимеризацией этилена с другими мономерами, существенный интерес представляют собой сополимеры этилена с винилацетатом. Эти сополимеры получают при высоком давлении; для этого процесса может быть использовано основное оборудование, предназначенное для производства полиэтилена низкой плотности.

Реакция сополимеризации этилена с винилацетатом схематически может быть выражена уравнением:



В зависимости от содержания звеньев в макромолекулах сополимеров изменяются свойства этих продуктов.

При содержании 5—15 мол. % винилацетата в сополимере его свойства сходны со многими свойствами полиэтилена низкой плотности, отличается он более высокой эластичностью и лучшей прозрачностью. При содержании 16—25 мол. % винилацетата сополимеры каучукоподобны, а при содержании винилацетата 26—35 мол. % получают продукты, размягчающиеся при 62—75 °С, мягкие и клейкие.

Сополимеры этилена с винилацетатом пригодны для изготовления пленок и многих других изделий; они успешно используются в качестве клеев в ряде отраслей промышленности, например полиграфической, обувной, мебельной и др. (в качестве клеев сополимеры применяют в состоянии расплава, без растворителей).

### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При производстве полиэтилена при высоком давлении опасность представляет возможность взрыва и воспламенения этилена, его разложения при полимеризации, а также высокое давление, при котором протекает процесс.

Токсическое и наркотическое действие на организм человека оказывают этилен и инициаторы.

Этилен — горючий бесцветный газ со слабым запахом. При содержании этилена в воздухе 3—34 объемн. % образуются взрывоопасные смеси. Температура самовоспламенения 540 °С. Устойчив при нагревании до 350 °С; при более высокой температуре разлагается. На организм человека действует наркотически. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,05 мг/л.

Для создания безопасных условий труда в производстве полиэтилена при высоком давлении аппараты для производства полиэтилена должны быть установлены в кабинах. Во время работы двери кабин должны быть закрыты, освещение выключено. Ряд аппаратов должен быть снабжен устройствами для автоблокировки и предохранительными клапанами.

Автоблокирующие устройства обеспечивают открытие аварийных клапанов при превышении заданного давления в полимеризаторе и в отделителе.

В реакторе с мешалкой автоблокирующее устройство останавливает электродвигатель и производит аварийный сброс давления в следующих случаях: при перегрузке двигателя; при заклинивании мешалки; при коротком замыкании.

Предохранительными клапанами оборудованы: а) аппараты первого и второго каскадов; б) полимеризаторы; в) отделители; г) приемники; д) смазосборники.

На приемниках низкого давления в качестве предохранительных клапанов установлены разрывные мембраны.

При выгрузке полимера из реактора опасны ожоги, взрывы и загорания, могущие произойти при прорыве газа. В отделении приемки готового продукта должны быть установлены сигнализаторы, определяющие присутствие горючих газов.

Подготовка аппаратов к ремонту должна проводиться по специальной инструкции. После ремонта коммуникации должны быть промыты последовательно азотом и этиленом от воздуха и опрессованы на рабочее давление. Работы внутри закрытых аппаратов должны проводиться в соответствии со специальной инструкцией.

## ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ (НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ) НА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Полимеризация этилена при низком давлении (1—4 ат) была впервые осуществлена немецким ученым К. Циглером в 1953 г. Реакция проводилась в присутствии катализаторного комплекса, образующегося при взаимодействии триэтилалюминия с четыреххлористым титаном.

Большой вклад в изучение процессов полимеризации непредельных углеводородов под влиянием катализаторных комплексов, образующихся при взаимодействии металлоорганических соединений

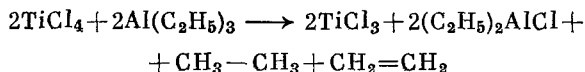
с хлоридами металлов переменной валентности, внес итальянский ученый Натта, поэтому вся группа этих катализаторных комплексов получила наименование катализаторов Циглера — Натта.

Полимеризация этилена при низком давлении происходит в среде жидких углеводородов, например в низкокипящем бензине, в котором этилен растворяется, а твердые частицы катализаторного комплекса находятся во взвешенном состоянии. Образующийся при полимеризации этилена полиэтилен нерастворим в бензине и находится в нем во взвешенном состоянии. После окончания процесса полимеризации в полиэтилене остается часть катализаторного комплекса. Присутствие в готовом полиэтилене продуктов разложения катализаторного комплекса ухудшает некоторые свойства полиэтилена: увеличивает диэлектрические потери и водопоглощение и уменьшает химическую стойкость.

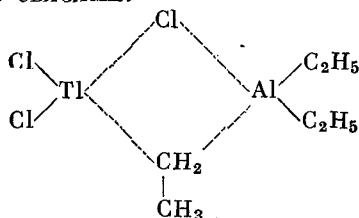
Для получения полиэтилена с хорошими свойствами его отмывают от остатков катализаторного комплекса, например спиртом (метиловым или изопропиловым). Отработанные бензин и спирт регенерируют и возвращают в производство.

#### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

При полимеризации этилена применяются катализаторные комплексы, представляющие собой продукты взаимодействия алкил-алюминия (триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид и др.) и четыреххлористого титана. При смешении названных соединений четыреххлористый титан восстанавливается до треххлористого по уравнению:



В результате этого взаимодействия выпадает темно-окрашенный осадок, представляющий собой высокоактивный катализаторный комплекс, который содержит связь металл — алкил. Предполагают, что этот катализатор представляет собой биметаллический комплекс с координационными связями:



Полимеризация этилена в присутствии катализаторного комплекса протекает по цепному координационно-ионному механизму — растущие цепи представляют собой отрицательно заряженные частицы, находящиеся в равновесном состоянии с катионом. В указанных системах процессу полимеризации предшествует предварительная



Молекулярный вес полимера можно регулировать введением в реакционную среду агента передачи цепи, например водорода.

С увеличением концентрации катализатора молекулярный вес уменьшается, с ростом температуры — также (рис. 55).

При использовании для образования катализаторного комплекса вместо триэтилалюминия диэтилалюминийхлорида получают полиэтилен с меньшим молекулярным весом. Поэтому в промышленных процессах производства полиэтилена при низком давлении для образования катализаторного комплекса широко используется диэтилалюминийхлорид.

Скорость полимеризации этилена зависит от следующих факторов: температуры, давления и концентрации катализатора в реакционной среде. С увеличением концентрации катализатора в реакционной среде скорость реакции увеличивается. С по-

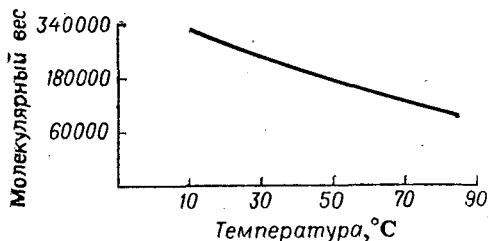


Рис. 55. Влияние температуры полимеризации этилена на молекулярный вес полиэтилена.

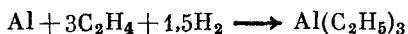
вышением температуры процесса скорость полимеризации вначале растет, а затем сохраняется практически постоянной в сравнительно большом температурном интервале. Давление увеличивает скорость полимеризации; она прямо пропорциональна давлению до некоторой предельной величины давления, после которой уже не зависит от него.

## ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

В составе производства полиэтилена имеется отделение, в котором синтезируют один из компонентов катализаторного комплекса — алкилалюминий или алкилалюминийгалогенид.

Триэтилалюминий получают в промышленных масштабах двумя способами: 1) прямым синтезом из алюминия и этилена и 2) через сесквигалогениды.

Прямой синтез триэтилалюминия осуществляется по схеме:



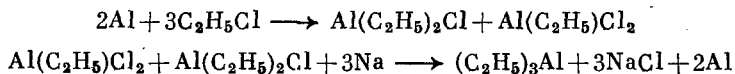
Реакция протекает в две стадии:

- 1) образование диэтилалюминийгидрида;
- 2) взаимодействие диэтилалюминийгидрида с этиленом.

В этой реакции используется очень чистый тонкоизмельченный алюминий. Первая стадия процесса протекает при 120 °C; температура второй стадии — примерно 80 °C.

По второму способу тонкоизмельченный металлический алюминий взаимодействует с хлористым или бромистым этилом, при этом

образуется смесь, состоящая из диэтилалюминийгалогенида и моноэтилалюминийдигалогенида (сесквигалогениды). Полученные сесквигалогениды обрабатывают металлическим натрием, при этом происходит полное дегалогенирование:



Синтез триэтилалюминия проводят в углеводородном растворе, например бензине, в токе азота, свободного от кислорода и влаги, так как триэтилалюминий и алкилалюминийгалогениды — пирофорные жидкости, легко загорающие на воздухе и реагирующие с водой со взрывом. В результате второй реакции образуется значительное количество шлама, состоящего из NaCl, Al и некоторого количества непрореагировавшего металлического натрия. Шлам взрыво- и пожароопасен, поэтому его перед удалением сначала промывают бензином, а затем обезвреживают метиловым спиртом.

Диэтилалюминийхлорид получают при воздействии на сесквигалогениды металлического натрия в увеличенном количестве (до 28%).

Активность катализаторного комплекса в значительной степени зависит от условий его образования: концентрации растворов диэтилалюминийхлорида и четыреххлористого титана, температуры и продолжительности их взаимодействия.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

В качестве среды, в которой протекает полимеризация этилена, широко применяется бензин. В условиях реакции полимеризации он инертен и образующийся полиэтилен легко от него отделяется. К составу бензина предъявляется ряд требований, в нем должно быть ограничено содержание:

1) соединений, которые могут полимеризоваться сами или образовывать с этиленом сополимеры, например ненасыщенных углеводородов;

2) ароматических углеводородов, понижающих скорость полимеризации этилена и склонных к химическим превращениям — алкилированию, образованию комплексных соединений с компонентами катализаторов в условиях полимеризации;

3) серосодержащих соединений, резко понижающих выход полимера;

4) воды, разлагающей катализаторный комплекс.

Производство полиэтилена при низком давлении в среде бензина осуществляется непрерывным способом и состоит из следующих основных стадий: 1) приготовление катализаторного комплекса; 2) полимеризация этилена; 3) отжим полиэтилена от бензина; 4) разложение катализатора спиртом; 5) отжим полиэтилена; 6) промывка полимера от продуктов разложения катализатора; 7) отжим полиэтилена от промывной жидкости; 8) сушка полиэтилена;

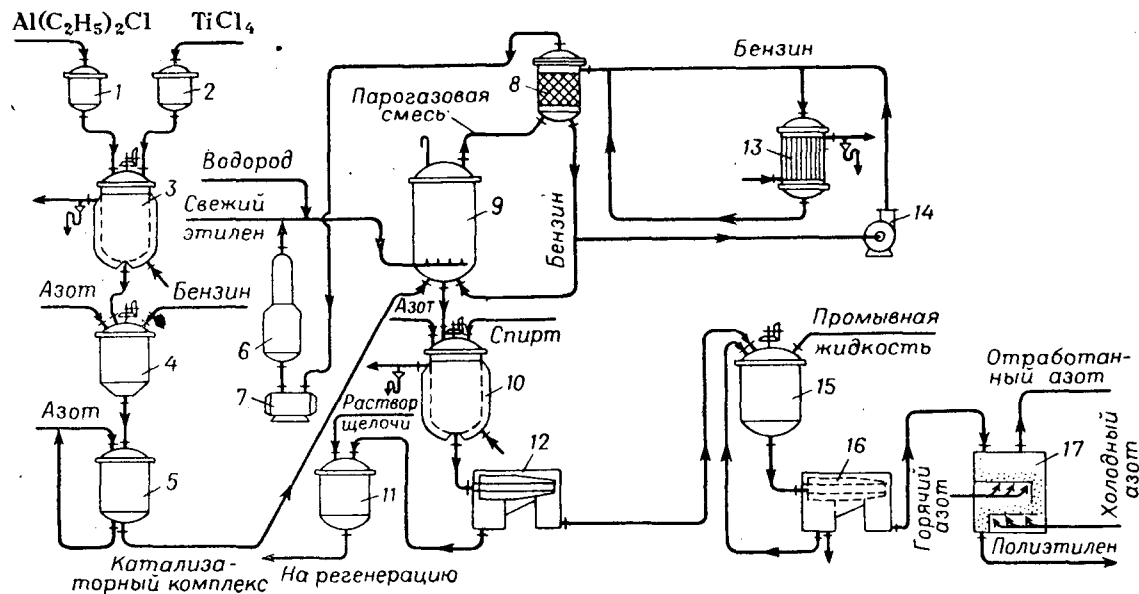


Рис. 56. Схема процесса производства полиэтилена низкого давления:

1 — мерник диэтилалюминийхлорида; 2 — мерник четыреххлористого титана; 3 — смеситель; 4 — аппарат для разбавления суспензии катализатора; 5 — промежуточная емкость; 6 — отделитель; 7 — газодувка; 8 — скруббер; 9 — полимеризатор; 10 — аппарат для разложения остатков катализатора; 11 — нейтрализатор; 12, 16 — центрифуга; 13 — холодильник; 14 — насос; 15 — промыватель; 17 — сушилка.

9) окончательная обработка полиэтилена (гомогенизация, смешение со стабилизаторами и другими ингредиентами, гранулирование, расфасовка и упаковка); 10) регенерация бензина и спирта.

Стадии процесса, на которых присутствие воздуха может вызвать разложение катализатора, проводят в среде азота.

Одна из возможных схем технологического процесса производства полиэтилена при низком давлении изображена на рис. 56.

Для приготовления катализаторного комплекса растворы четыреххлористого титана и диэтилалюминийхлорида в бензине сливают из мерников 1 и 2 в аппарат 3, в котором при перемешивании этих растворов образуется катализаторный комплекс, диспергированный в бензине. Концентрированную суспензию катализаторного комплекса выдерживают 15 мин, а затем разбавляют бензином до концентрации 1 г/л. Из разбавителя 4 суспензию катализаторного комплекса выгружают в промежуточную емкость 5. Полимеризация этилена протекает в полимеризаторе 9. Процесс полимеризации может протекать в разных условиях, один из возможных режимов приведен ниже:

Температура, °C . . . . .	70—80
Давление, ат . . . . .	1.5—2
Концентрация катализатора в бензине, г/л . . . . .	~1
Концентрация этилена в бензине, % . . . . .	~5
Концентрация полиэтилена в суспензии при выгрузке из полимеризатора, г/л . . . . .	~100

Производительность полимеризатора, выраженная в килограммах полимера с 1 м<sup>3</sup> емкости аппарата в 1 ч, составляет 35—60 кг/(м<sup>3</sup>·ч).

Вследствие плохой теплопроводности стенок аппарата из-за налипания на них полиэтилена, выделяющееся при полимеризации этилена тепло отводится из полимеризатора парогазовой смесью (состоящей из бензина и этилена), выносимой из полимеризатора в аппараты циркуляционной системы.

Циркуляция парогазовой смеси осуществляется при помощи газодувки 7, а сконденсировавшегося бензина — при помощи насоса 14. Парогазовую смесь из полимеризатора 9 направляют в скруббер 8, орошаемый бензином из холодильника 13, при этом происходит охлаждение парогазовой смеси и отделение твердых частиц (полимера и катализаторного комплекса), вынесенных из полимеризатора.

Охлажденный этилен из аппарата 8 возвращается через отделитель 6 в полимеризатор 9; бензин (конденсат) из аппарата 8 подается через холодильник 13 и счетчик на орошение в аппарат 8 и в полимеризатор 9.

В полимеризатор непрерывно загружают дозированные количества свежего этилена, смешанного с регулятором молекулярного веса — водородом; рециклового этилена; суспензии катализаторного комплекса в бензине и бензина, возвращаемого из циркуляционной системы.

Суспензию полиэтилена в бензине непрерывно выгружают из полимеризатора 9 на центрифугу. Отжатый полиэтилен загружают



в аппарат 10, а бензин направляют на регенерацию. В аппарат 10 заливают изопропиловый или метиловый спирт в смеси с бензином, при этом спирт взаимодействует с остатками каталитического комплекса с образованием растворимых соединений, которые в дальнейшем вымываются из полиэтилена. Разложение остатков каталитического комплекса проводится при 45—70 °С. Суспензию полиэтилена из разлагателя 10 выгружают на центрифугу непрерывного действия 12. Спирто-бензиновая смесь после нейтрализации в аппарате 11 содержащегося в ней хлористого водорода направляется на регенерацию. Отжатый полиэтилен загружают в аппарат 15 и промывают спирто-бензиновой смесью. Окончательную промывку полиэтилена проводят на центрифуге 16 промывной жидкостью или водой. Отмытый полиэтилен сушат горячим азотом в псевдоожиженном («кипящем») слое в аппарате 17. Высушенный полиэтилен гомогенизируется (усредняется) и подвергается окончательной обработке.

Управление процессом должно обеспечить получение полиэтилена с заданными свойствами при максимальной производительности.

Непрерывным условием воспроизводимости процесса является постоянство состава и структуры каталитического комплекса. Поэтому при производстве комплекса следует регулировать концентрацию растворов, температуру и продолжительность процесса. Температура в смесителе для приготовления каталитического комплекса поддерживается постоянной автоматическим регулированием подачи горячей воды в рубашку смесителя.

Процесс полимеризации этилена регулируется автоматически. Подача этилена производится через регулятор постоянного расхода с автоматической корректировкой по давлению на всасывающей стороне газодувки, которое поддерживается в постоянных пределах.

Раствор катализатора подают через регулятор постоянного расхода.

Заданная температура полимеризации в пределах  $\pm 5$  °С поддерживается автоматически изменением количества циркулирующего этилена.

Уровень суспензии в реакторе поддерживают постоянным с помощью двухпозиционного регулятора, открывающего выгрузной клапан реактора на определенный промежуток времени.

При накоплении примесей в циркулирующем этилене в количествах, превышающих установленные нормы, он сдувается. Система сдувки управляется дистанционно.

В разлагателе каталитического комплекса автоматически поддерживается постоянная температура (48 °С) регулированием подачи горячей воды в рубашку аппарата. Управление работой центрифуг производится автоматически.

Одним из основных направлений в области совершенствования процесса является разработка более активных катализаторов, которые позволят получать полиэтилен сразу после полимеризации с низким допустимым содержанием остатков катализатора. Есте-

ственно, что при этом исключаются процессы промывки полиэтилена и регенерации промывных растворов.

Окончательная обработка полиэтилена состоит в получении однородных партий, смешении со стабилизаторами и другими добавками, гранулировании и упаковке.

Технологический процесс окончательной обработки полиэтилена состоит из следующих основных стадий: 1) гомогенизация полиэтилена; 2) приготовление композиции полиэтилена, осуществляемое в две стадии (приготовление концентрата и смешение концентрата с полиэтиленом); 3) гранулирование полиэтилена; 4) расфасовка готового продукта.

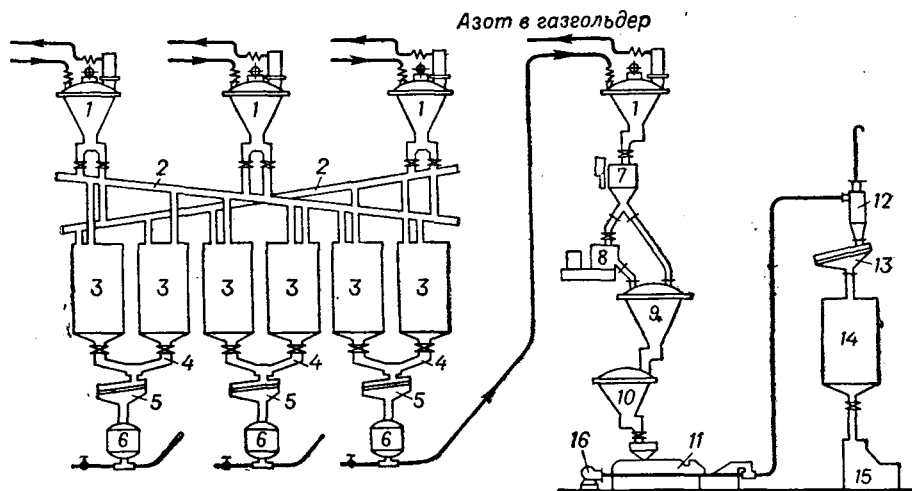


Рис. 57. Технологическая схема окончательной обработки полиэтилена низкого давления.

1 — приемный бункер; 2, 4 — пневможелоб; 3 — гомогенизатор; 5, 13 — вибросито; 6 — камерный питатель; 7 — весы автоматические; 8 — смеситель центробежный; 9 — смеситель планетарный; 10 — промежуточный бункер; 11 — гранулятор; 12 — циклон; 14 — бункер для гранул; 15 — расфасовочная машина; 16 — вентилятор.

Гомогенизацию осуществляют перемешиванием в пневматических смесителях емкостью  $\sim 100 \text{ м}^3$ .

Различные добавки (стабилизаторы, красители, вещества, улучшающие блеск, оттенок полимера и др.) вводят в полиэтилен в небольших количествах, поэтому чтобы обеспечить их равномерное распределение во всей массе полиэтилена, поступают следующим образом: вначале перемешивают все добавляемые компоненты с частью полиэтилена, при этом получают смесь, которую называют концентратом, а затем в другом аппарате концентрат перемешивают со всей массой полиэтилена.

Технологическая схема окончательной обработки полиэтилена приведена на рис. 57. Высушенный порошкообразный полиэтилен

подают в приемный бункер 1, а оттуда — по пневможелобу 2 — в гомогенизатор 3, в котором полиэтилен перемешивается сжатым азотом, поступающим в нижнюю часть аппарата, в течение 30 мин. Из гомогенизатора полиэтилен транспортируют по желобу 4 на вибросито 5. Просеянный полиэтилен поступает в камерный питатель 6 и оттуда передается сжатым азотом в приемный бункер 1. На весах 7 отвешивают небольшую порцию полиэтилена и загружают в смеситель 8, туда же вручную загружают добавочные компоненты и продолжают перемешивание в течение 8—10 мин. Готовый концентрат загружают в смеситель 9, куда поступает все количество полиэтилена, и ведут перемешивание 30 мин. Из смесителя 9 готовую композицию выгружают в промежуточный бункер 10 и оттуда — в воронку червячного пресса 11, превращающего порошкообразную композицию в гранулы. Горячие гранулы охлаждают водой и обезвоживают на вибрационном сите. Сухие гранулы пневмотранспортом (вентилятор 16) подают в циклон 12, оттуда — на вибросито 13, из которого они ссыпаются в накопительный бункер 14, а затем расфасовываются и упаковываются на расфасовочной машине 15.

Регенерация бензина и промывного раствора производится раздельно в двух потоках.

Основные операции процесса регенерации бензина: 1) отстаивание от частиц полиэтилена; 2) нейтрализация соляной кислоты; 3) отгонка бензина от сухого остатка (воска, продуктов разложения катализатора, соли); 4) осушка бензина (азеотропная осушка ректификацией).

Отработанный промывной раствор (например, 25% изопропилового спирта и 75% бензина) содержит воск, частицы полимера и продукты разложения катализатора.

Основные стадии процесса регенерации промывного раствора: 1) отстаивание от частиц полимера и остатков катализаторного комплекса; 2) нейтрализация; 3) отпарка острым паром от восков; 4) разделение смесей бензин + вода + изопропиловый спирт и вода + спирт; 5) азеотропная осушка смесей.

Основное оборудование. Для непрерывной полимеризации этилена используется вертикальный цилиндрический аппарат барботажного типа. В нижней части аппарата расположено барботирующее устройство, которое направляет газовый поток в тангенциальном направлении. Интенсивное перемешивание реакционной массы осуществляется этиленом, который подается через барботеры, при этом обеспечиваются благоприятные условия для контакта катализаторного комплекса с этиленом.

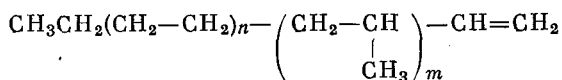
В производстве полиэтилена используются аппараты емкостью 10—20 м<sup>3</sup> (проектируются аппараты значительно большей емкости). В связи с тем что реакционная среда имеет кислую реакцию, аппараты для полимеризации изготавливают из нержавеющей стали. С целью уменьшения налипания полимера стенки аппарата должны быть полированными.

Разлагатели и промыватели представляют собой вертикальные

аппараты, снабженные мешалками, вращающимися со скоростью 90 об/мин. Эти аппараты тоже должны быть изготовлены из материалов, устойчивых к действию слабых растворов соляной кислоты.

### СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ (СЭП)

В условиях, аналогичных условиям процесса производства полиэтилена высокой плотности, в присутствии металлорганических катализаторов могут быть получены сополимеры этилена с пропиленом. Их строение характеризуется формулой:



В зависимости от соотношения между звеньями этилена и пропилена в макромолекулах сополимеров можно получать материалы с разными свойствами. При содержании звеньев пропилена в молекулах сополимера ниже 10 мол. % получают кристаллические сополимеры с ценными техническими свойствами. Представление о некоторых свойствах этих сополимеров можно получить по следующим показателям:

	Модуль упругости при изгибе, кгс/см <sup>2</sup>	Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при растяжении, %
Полиэтилен низкой плотности . . . . .	1500—2500	120—160	150—600
Сополимеры с содержанием пропилена ниже 10 мол. % . . . . .	2300—3100	200—240	600—700
Полиэтилен высокой плотности . . . . .	5500—8000	220—350	200—900

Приведенные данные свидетельствуют о том, что можно получить сополимеры этилена с пропиленом, сочетающие в себе свойства полиэтиленов высокой и низкой плотности, в частности повышенные прочность и теплостойкость полиэтилена высокой плотности с эластичностью полиэтилена низкой плотности. Эти сополимеры характеризуются повышенной стойкостью к растрескиванию.

При содержании звеньев пропилена в сополимере 30—80 мол. % сополимер становится полностью аморфным, каучукоподобным.

### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При производстве полиэтилена при низком давлении взрыво- и пожароопасны металлорганические соединения, этилен, бензин и изопропиловый спирт. Все эти вещества оказывают вредное действие на организм человека.

**Б е н з и н** — легковоспламеняющаяся жидкость. Температура вспышки для разных сортов бензина находится в интервале от —50 до +28 °С. Пары бензина образуют с воздухом взрывоопасные смеси при концентрации в воздухе 1,2—7 объемн. %.

Металлорганические соединения воспламеняются при соприкосновении с воздухом. При действии на металлорганические соединения воды, кислот и спиртов они взрываются.

Не только чистые металлорганические соединения, но и растворы этих соединений при попадании на кожу человека вызывают сильные ожоги.

Все операции с металлорганическими соединениями должны производиться в атмосфере чистого азота.

Изопропиловый спирт — легковоспламеняющееся вещество. Его пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси при концентрации в воздухе 2—12 объемн. %.

Создание безопасных условий работы требует выполнения следующего комплекса мероприятий:

- управление основными технологическими процессами должно быть дистанционным;

- аппараты, содержащие легковоспламеняющиеся жидкости, должны быть заполнены азотом выше уровня жидкости;

- на аппаратах, работающих под давлением, должны быть установлены предохранительные клапаны;

- пневматическая транспортировка должна осуществляться при помощи азота;

- производство должно быть оборудовано аварийной вентиляцией и средствами пожаротушения при помощи распыленной воды; обогреваемая аппаратура и трубопроводы должны иметь тепловою изоляцию;

- электрооборудование должно быть взрывобезопасным;

- насосы и трубопроводы должны быть заземлены;

- инструмент должен быть неискрящим;

- производство должно быть оснащено сигнализацией, оповещающей о прекращении снабжения паром, водой и воздухом для приборов КИП, и газоанализаторами.

## ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ (СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ) НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изыскание путей производства полиэтилена без применения высокого давления привело к разработке методов производства не только на металлорганических катализаторах, но и на катализаторах, представляющих собой окислы металлов переменной валентности (Cr, Mo, V) на инертных носителях, обладающих сильно развитой поверхностью (глинозем, алюмосиликаты и др.). Эти процессы протекают при давлениях порядка 35—40 ат и условно названы процессами производства полиэтилена при средних давлениях.

Впервые промышленное производство полиэтилена при среднем давлении было организовано в США в 1956 г. фирмой «Филлипс».

В этом процессе полимеризация этилена происходит в среде жидких углеводородов: парафиновых углеводородов, индивидуальных и смесей (например, бензинов определенных сортов) и некоторых циклических углеводородов (например, циклогексана).

Тепло реакции отводится непрореагировавшим этиленом и парами растворителя, охлаждаемыми в теплообменниках циркуляционной системы.

В этом процессе производства затруднено отделение катализатора от полиэтилена, так как оно должно выполняться под давлением.

Растворители и катализаторы, используемые в этом производстве, регенерируются и вновь возвращаются в производство.

При среднем давлении получают полиэтилен с высокой плотностью, предельное значение которой достигает 0,97. Строение этого полиэтилена отличается высокой регулярностью и кристалличностью; содержание кристаллической фазы — до 95%.

Растворитель никакого влияния на механизм реакции полимеризации не оказывает. Он выполняет следующие функции:

1) позволяет поддерживать вязкость реакционной массы на желаемом уровне;

2) извлекает значительную часть образующегося полимера из пор катализатора, поддерживая таким образом его высокую активность;

3) служит эффективным средством для отвода тепла реакции, предотвращая местные перегревы и деструкцию полимера.

Чистота растворителя существенно влияет на свойства и выход полимера. В растворителе допустимо содержание лишь небольших количеств ароматических и непредельных углеводородов.

При выборе растворителя необходимо учитывать его стоимость, растворимость в нем полиэтилена и вязкость его растворов. Этим требованиям отвечают, например, бензины «экстра», «галоша» и циклогексан, в которых полиэтилен растворяется при температуре ниже 100 °C и высаждается из них практически полностью при охлаждении до 32—35 °C.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Механизм процесса полимеризации этилена в присутствии окисных катализаторов не выяснен в достаточной степени. По-видимому, он заключается в хемосорбции этилена на твердой поверхности катализатора с последующей очень быстрой полимеризацией этилена в неразветвленные цепи регулярного строения.

Полимеризация этилена на окиснохромовом катализаторе протекает, по-видимому, по анионно-координационному механизму, при этом раньше, чем произойдет присоединение мономера, образуется комплекс, в котором мономер связан с катализатором координационной связью.

Одной из возможностей прекращения роста цепи является само-обрыв растущих цепей путем отрыва водорода от метиленовой группы, соседней с активным центром. Такой механизм прекращения роста цепи подтверждается наличием на конце молекул полиэтилена двойных связей.

Каталитическая активность окислов хрома связана с переходом их из одного валентного состояния в другое, следовательно, состав окислов хрома имеет большое значение.

Содержание окислов хрома в катализаторе влияет на его активность. Оптимальное количество окислов хрома на шариковом алюмосиликате А-14 составляет 5—6%.

Активность окислов хрома, нанесенных на алюмосиликатный носитель, можно увеличить добавлением промоторов — соединений металлов (гидридов или алкилов) 1-, 2- и 3-й группы периодической системы элементов. Эффективными промоторами являются соединения щелочных и щелочноземельных металлов, а также алюминий.

Физическая структура катализатора также влияет на его активность. Активными являются катализаторы, имеющие удельный объем пор  $\sim 1 \text{ см}^3/\text{г}$  и удельную поверхность 400—500  $\text{м}^2/\text{г}$ . При этом радиусы пор должны отличаться между собой. Объемы, соответствующие разным радиусам, должны находиться в определенных соотношениях. Активны также и катализаторы с одинаковыми радиусами пор в пределах 30—60 Å. При малых размерах пор затруднено удаление из них полиэтилена.

Благоприятная структура катализатора достигается в результате активации термической обработкой при  $\sim 500^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. В этих условиях 80—90% хрома остается в шестивалентном состоянии. При температуре обработки выше 500—550  $^\circ\text{C}$  активность катализатора падает вследствие разложения шестивалентного хрома и уменьшения удельной поверхности катализатора.

Катализатор чувствителен к ряду примесей, содержащихся в этилене и бензине: влаге, кислороду, ацетилену, окиси и двуокиси углерода, сернистым соединениям, поэтому к чистоте этилена и бензина предъявляются очень высокие требования. С увеличением концентрации катализатора в реакционной среде влияние этих примесей становится менее ощутимым.

Отравление катализатора характеризуется уменьшением скорости реакции и снижением активности катализатора; состав полимера не изменяется.

Скорость процесса полимеризации зависит от рассмотренных свойств катализатора, чистоты этилена, бензина и параметров процесса полимеризации: температуры, давления, концентрации катализатора в реакционной среде.

С повышением температуры скорость полимеризации растет. Давление увеличивает растворимость этилена в растворителе. С повышением давления увеличивается скорость (выход) полимеризации до некоторого предела; при дальнейшем увеличении давления скорость процесса практически остается постоянной (рис. 58).

С увеличением концентрации катализатора в реакционной среде скорость полимеризации растет, при этом свойства полиэтилена практически не изменяются.

Основными факторами, определяющими молекулярный вес полиэтилена, являются температура полимеризации, давление, при котором протекает процесс, и температура активации катализатора.

Влияние температуры на молекулярный вес (показатель текучести расплава) столь значительно

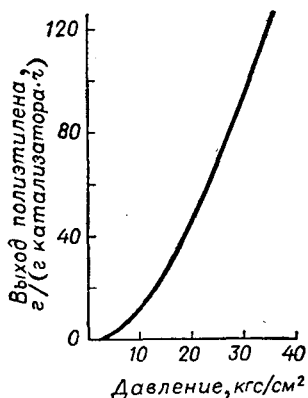


Рис. 58. Зависимость скорости полимеризации (выхода полиэтилена) от давления.

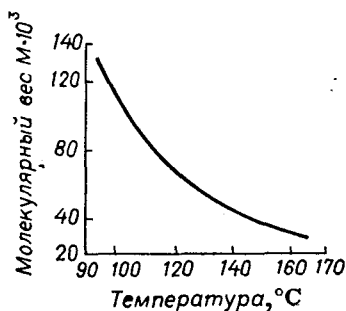


Рис. 59. Зависимость молекулярного веса полиэтилена от температуры полимеризации.

Катализатор — окись хрома на алюмосиликате, полимеризация проводилась в течение 4 ч при 30 ат.

(рис. 59), что регулирование свойств полиэтилена производится изменением температуры

процесса. С увеличением давления повышается молекулярный вес полиэтилена. Эта закономерность исчезает при достижении давления 30 ат. Дальнейшее повышение давления практически не оказывает влияния на молекулярный вес полиэтилена.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Известны разные схемы технологического процесса производства, отличающиеся 1) методом полимеризации (в растворе при температурах выше 130 °C; в суспензии при температурах ниже 130 °C; в газовой фазе); 2) способами отделения растворителей от полимеров (отгонкой растворителя; охлаждением раствора); 3) методами отделения катализатора от раствора (фильтрованием, центрифугированием).

**Приготовление катализатора.** Алюмосиликат ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 9 : 1$ ) заливают водным раствором трехоксида хрома в таком количестве и такой концентрации, чтобы содержание окислов хрома в пересчете на  $\text{CrO}_3$  в готовом катализаторе составляло 5—6%.

После отстаивания суспензию фильтруют и остаток на фильтре сушат при 80—100 °C. Катализатор активируют нагреванием при



480—510 °С в течение ~5 ч. Активированный катализатор охлаждают в атмосфере сухого воздуха и герметизируют. Отработанный катализатор после регенерации может быть возвращен в производство. Регенерация заключается в удалении органических примесей путем промывки растворителем, последующей сушки для удаления растворителя и выжигания полимерных частиц и кокса.

**С х е м а п р о и з в о д с т в а.** По одному из методов в качестве катализатора используется окись хрома на инертном носителе. Полимеризацию проводят в инертном растворителе, в котором суспендирован катализатор. Горячий раствор полимера отделяют от катализатора. В рассматриваемом варианте образующийся полиэтилен растворяется в растворителе (жидких углеводородах).

Тепло реакции полимеризации отбирается парами растворителя, испаряющегося из реактора, и непрореагировавшим этиленом. Парогазовая смесь охлаждается в холодильниках циркуляционной системы.

Основные стадии производства: 1) подготовка сырья (очистка этилена; активация катализатора; очистка растворителя; приготовление суспензии катализатора в растворителе); 2) полимеризация этилена; 3) очистка раствора полиэтилена от катализатора; 4) сушка; 5) гомогенизация и стабилизация; 6) гранулирование; 7) регенерация растворителя; 8) регенерация катализатора.

При получении полиэтилена с молекулярным весом около 40 000 полимеризация этилена протекает в следующих условиях:

Температура, °С . . . . .	~150
Давление, <i>ат</i> . . . . .	~35
Концентрация этилена в растворе, % . . . . .	~5
Концентрация катализатора в растворе, % . . . . .	~0,5

Технологическая схема процесса производства полиэтилена среднего давления (~35 *ат*) изображена на рис. 60. Катализатор активируют в аппарате 1, а затем суспендируют в растворителе в аппарате 2. В полимеризатор 3 загружают: этилен, растворитель и суспензию катализатора (концентрация в растворителе этилена ~5%, катализатора — 0,5%). Полимеризация этилена происходит при 125—150 °С. Образующийся полиэтилен растворяется в растворителе. Раствор полиэтилена, содержащий взвешенный катализатор, из полимеризатора 3 направляют в газоотделитель 4 для удаления этилена. Чтобы облегчить отделение катализатора, раствор полимера разбавляют горячим растворителем в аппарате 5. Катализатор удаляют из раствора на центрифуге 6 и барабанном фильтре 7. Очищенный от катализатора раствор полимера направляют в аппарат 8, в котором полиэтилен высаждают путем охлаждения (32—35 °С) или добавлением осадителя (спирта). После высаживания полиэтилена полученная суспензия проходит через фильтр 9, откуда полиэтилен поступает в сушилку 10, а растворитель — на очистку и

регенерацию. Всушенный полиэтилен перед гранулированием гомогенизируют, перемешивают со стабилизаторами и другими компонентами, так же как и в производстве полиэтилена при низком давлении на металлорганических катализаторах.

Основными условиями получения полиэтилена с заданными свойствами является проведение процесса полимеризации при следующих постоянных параметрах: давления, температуре, концентрациях мономера, катализатора и полимера в реакционной среде.

Производство полиэтилена на окиснометаллических катализаторах менее опасно, чем на металлорганических.

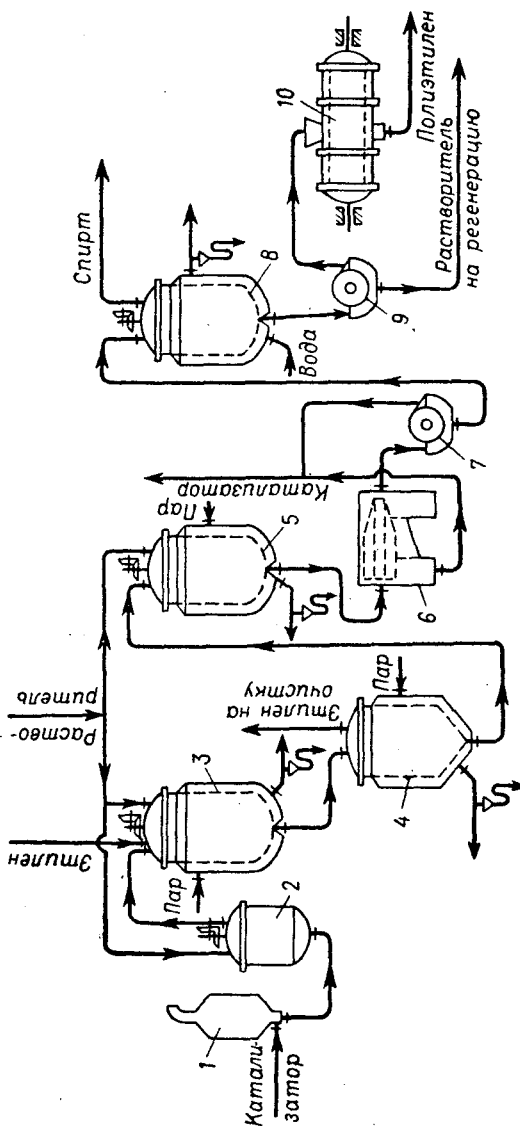
Одним из путей совершенствования процесса является получение полиэтилена с низкой зольностью на стадии полимеризации; это позволит исключить из технологической схемы сложную операцию фильтрования раствора полиэтилена.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Молекула полиэтилена представляет собой длинную цепь, состоящую из метиленовых групп  $\text{CH}_2$  и некоторого количества боковых ветвей. Боковые ветви обычно заканчиваются метильными группами  $\text{CH}_3$ , поэтому степень разветвленности полиэтилена принято характеризовать числом групп  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов

Рис. 60. Схема процесса производства полиэтилена среднего давления:

1 — активатор; 2 — аппарат для приготовления суспензии катализатора; 3 — полимеризатор; 4 — газоразделитель; 5 — разбавитель; 6 — центрифуга; 7 — фильтр; 8 — высасыватель; 10 — сушилка.



углерода. Боковые ветви имеют разную длину, их делят на длинные и короткие. Содержание кристаллической фазы в полиэтилене зависит от степени разветвленности молекул: чем выше их разветвленность (содержание групп  $\text{CH}_3$ ), тем меньше кристалличность полимера.

Показатели, характеризующие структуру и молекулярный вес разных типов полиэтилена, приведены ниже:

	Низкой плотности	Высокой плотности низкого давления	Высокой плотности среднего давления
Плотность, $\text{г/см}^3$ . .	0,92—0,93	0,935—0,95	0,95—0,97
Разветвленность, число групп $\text{CH}_3$ на 1000 атомов С . .	20—50	3—7	2,5
Кристалличность, %	55—70	75—85	до 92
Молекулярный вес	18 000—35 000	70 000—800 000	70 000—400 000

Из этих данных видно, что плотность и кристалличность полиэтилена уменьшаются с увеличением количества метильных групп — степени разветвленности.

**Механические свойства.** Механические свойства разных типов полиэтилена представлены ниже\*:

	Низкой плотности	Высокой плотности низкого давления	Высокой плотности среднего давления
Предел прочности при растяжении, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	120—160	220—450	270—330
Относительное удлинение при растяжении, % . . . . .	150—600	200—900	200—800
Модуль упругости при растяжении, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	1500—2500	5000—8000	—
Предел прочности при изгибе, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	120—170	200—380	250—400
Твердость по Шору	45—55	63—74	68—70
Количество перегибов пленки на $180^\circ$	3000	2000	1500

С повышением плотности увеличиваются прочность при растяжении, модуль упругости и твердость, одновременно снижается эластичность.

**П о л з у ч е с т ь.** Полиэтилен при длительном действии статических нагрузок деформируется — ползет. Предельная величина нагрузки, не вызывающая разрушения при длительном действии, называется пределом длительной прочности.

Предел длительной прочности для полиэтилена низкой плотности равен  $25 \text{ кгс/см}^2$ , для полиэтилена высокой плотности —  $50 \text{ кгс/см}^2$ .

\* Каждый тип полиэтилена выпускается разных марок; численные значения одноименных показателей разных марок могут значительно отличаться между собой.

При конструировании изделий, подвергающихся длительному действию нагрузок, нужно пользоваться не величиной предела прочности при растяжении, а величиной предела длительной прочности, которая в несколько раз меньше предела прочности при растяжении ( $120—160 \text{ кгс/см}^2$  для полиэтилена низкой плотности и  $220—400 \text{ кгс/см}^2$  для полиэтилена высокой плотности).

**Образование трещин.** В изделиях, находящихся длительное время в напряженном состоянии, могут появляться трещины, например на сгибах изоляционного слоя кабеля, на трубах, находящихся длительное время под давлением. Очевидно, что в месте появления трещин напряжение в материале превзошло его прочность.

На образование трещин влияют: время действия напряжения, температура и среда. Активно действуют на напряженный полиэтилен растворы моющих средств и другие полярные жидкости, у которых сочетаются малое поверхностное натяжение, невысокая вязкость и способность адсорбироваться на поверхности полиэтилена.

Склонность изделий к растрескиванию зависит от молекулярного веса, полидисперсности и кристалличности полиэтилена. С увеличением молекулярного веса полиэтилена растет его стойкость к растрескиванию; с уменьшением степени кристалличности и полидисперсности стойкость к растрескиванию также возрастает. Появления трещин можно избежать правильным выбором сорта полиэтилена и условий его переработки. Стойкость к растрескиванию существенно возрастает после облучения полиэтилена проникающей радиацией.

**Электрические свойства.** Небольшая величина диэлектрических потерь полиэтилена в сочетании с хорошими механическими свойствами и высокой водостойкостью позволяет применять полиэтилен в качестве ценного диэлектрика, например для высокочастотной изоляции. Электрические свойства разных типов полиэтилена приведены ниже:

	Низкой плотности	Высокой плотности низкого давления	Высокой плотности среднего давления
Диэлектрическая проницаемость при $10^6 \text{ гц}$	2.2—2.3	2.1—2.4	2.2—2.4
Тангенс угла диэлектрических потерь при $10^6 \text{ гц}$ . . . . .	0.0002— —0.0003	0.0002—0.0006 (при зольности до 0,12%) 0,0006—0,001 (при зольности от 0,2 до 0,6%)	0.0002— —0.0003
Удельное      объемное      сопротивление, ом · см . . . . .		10 <sup>17</sup>	10 <sup>17</sup> 10 <sup>17</sup>

Удельное поверхностное сопротивление, <i>ом</i> . . . . .	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>
Электрическая прочность на переменном токе на образцах толщиной 1 мм, <i>кв/мм</i> . . . . .	45—60	45—60	45—60

Плотность полиэтилена не влияет на электрические свойства, но примеси, содержащиеся в полиэтилене высокой плотности, увеличивают его диэлектрические потери.

**Теплофизические свойства.** Теплофизические свойства полиэтилена приведены ниже:

	Низкой плотности	Высокой плотности низкого давления
Температура плавления, °C . . . . .	108—120	125—137
Теплопроводность, <i>кал/(сек·см·град)</i> . .	0,0007	0,001
Удельная теплоемкость при 25 °C, <i>кал/(г·град)</i> . . . . .	0,5—0,7	0,5—0,6
Объемное расширение, %		
при 50 °C . . . . .	1,3	1,2
при 100 °C . . . . .	10	3,8
при 150 °C . . . . .	18,3	21
Температура хрупкости, °C (морозостойкость)	—70 и ниже	—70 и ниже

С повышением плотности полиэтилена увеличивается температура плавления. Изделия из полиэтилена низкой плотности могут эксплуатироваться при температурах до 60 °C, из полиэтилена высокой плотности — до 100 °C.

Полиэтилен становится хрупким при очень низких температурах (—70 °), поэтому изделия из него могут эксплуатироваться в суровых климатических условиях.

**Химическая стойкость.** Полиэтилен стоек к неорганическим кислотам: соляной, серной низких и средних концентраций, азотной низких концентраций; щелочам, растворам солей, спиртам и жирам; не стоек к ароматическим и хлорированным углеводородам, диэтиловому эфиру; относительно стоек к алифатическим растворителям.

Полиэтилен отличается высокой стойкостью к воде.

Существенной разницы в стойкости полиэтиленов высокой и низкой плотности нет. К действию растворителей полиэтилен высокой плотности несколько более устойчив, чем полиэтилен низкой плотности.

**Проницаемость.** Полиэтилен — неполярный полимер, поэтому он плохо проницаем для паров полярных жидкостей; его проницаемость выше для паров неполярных жидкостей.

Полиэтилен высокой плотности имеет более плотную упаковку цепей, поэтому он менее проницаем, чем полиэтилен низкой плотности.

Низкая проницаемость паров воды через полиэтиленовую пленку делает ее пригодной в качестве упаковочного материала для многих изделий.

**Старение.** В процессе эксплуатации полиэтилен стареет, при этом ухудшаются многие его свойства, в частности механические и электрические. В комнатных условиях процесс старения протекает медленно, он резко ускоряется под действием тепла и солнечного света.

Введение в полиэтилен веществ, поглощающих кислород — стабилизаторов (антиоксидантов), в значительной степени замедляет процесс старения. Влияние стабилизаторов на поглощение кислорода показано на рис. 61. В присутствии стабилизатора процесс окисления начинается через некоторый промежуток времени, его продолжительность зависит от количества введенного стабилизатора.

В качестве антиоксидантов успешно применяют амины и фенолы. Полиэтилен часто стабилизируют смесью стабилизаторов, они обладают взаимно-усиливающим эффектом. Полиэтилен низкой плотности можно стабилизировать, например, смесью, состоящей из двух частей неозона Д и одной части дифенил-*п*-фенилендиамина, содержание этой смеси в полиэтилене составляет 0,2%.

В качестве светостабилизаторов применяют сажу или производные бензофенона.

Стойкость к старению полиэтиленов высокой плотности низкого и среднего давления мало различается; несколько выше стойкость к старению полиэтилена низкой плотности.

**Технологические свойства.** Показатель текучести (индекс) расплава является основной характеристикой, по которой полиэтилен делится на разные марки.

Поскольку вязкость расплавов полиэтилена высокой плотности выше, чем полиэтилена низкой плотности, поэтому при переработке полиэтилена высокой плотности применяют более высокие температуры и давления.

Каждый тип полиэтилена выпускается в широком ассортименте марок, отличающихся своим назначением, показателями текучести расплава и механической прочностью. Величины показателей текучести расплава всех марок полиэтилена низкой плотности находятся в пределах от 0,2 до 200; этот показатель для всех марок полиэтилена

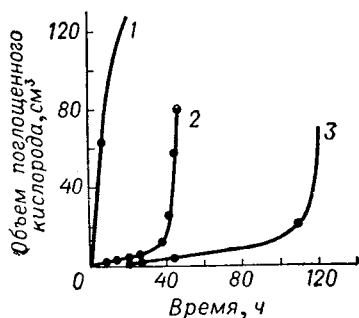


Рис. 61. Влияние антиоксиданта на поглощение кислорода полиэтиленом при 150 °C: 1 — без стабилизатора; 2 и 3 — разные стабилизаторы.

высокой плотности (низкого давления) ограничен пределами от 0,1 до 10.

На производительность перерабатывающего оборудования существенно влияет масса единицы объема полиэтилена, поэтому в технические требования на полиэтилен включают показатель, характеризующий эту величину — насыпную плотность. Чем больше насыпная плотность полиэтилена, тем больше производительность перерабатывающих машин, червячных прессов.

Стабильность технологического процесса переработки и качество изделий зависят в известной мере от однородности гранул по размерам, поэтому одной из технологических характеристик полиэтилена является гранулометрический состав; в полиэтилене должно быть возможно меньше гранул с размерами, отклоняющимися от заданных.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Из полиэтилена изготавливают огромный ассортимент изделий, которые применяют во многих отраслях народного хозяйства и в быту: пленки и листы, литевые изделия, изоляцию кабелей, трубы, рулонные материалы (бумага, ткань), покрытые пленкой, выдувные изделия (бутылки, канистры и др.).

Пленки из полиэтилена влагонепроницаемы, устойчивы к действию многих агрессивных сред. Они пропускают солнечный свет, обладают хорошими диэлектрическими и механическими свойствами. Пленки широко применяют в качестве упаковочного материала, для электро- и гидроизоляции, остекления парников, изготовления временных строительных сооружений и всевозможных изделий бытового назначения.

Трубы из полиэтилена выдерживают гидравлические удары; потери напора в них меньше, чем в металлических трубах. В химической промышленности полиэтиленовые трубы используются для транспортирования минеральных кислот, щелочей и солей. Полиэтиленовые трубы применяют в качестве трубопроводов для транспортирования воды в коммунальных и промышленных системах, оросительных и ирригационных сооружениях, для транспортирования газов и других назначений.

Полиэтиленом изолируют разнообразные кабели (высокочастотные, подводные и др.).

Около 50% полиэтилена низкой плотности, обладающего хорошей эластичностью, идет на изготовление пленки; значительные количества этого типа полиэтилена расходуются также для изоляции кабелей и для производства экструзионных и литевых изделий.

Из полиэтилена высокой плотности, обладающего сравнительно с полиэтиленом низкой плотности большей жесткостью, лучшими механическими свойствами и теплостойкостью, изготавливают главным образом литевые (24,3%) и объемные (51%) изделия; значительные количества этого полиэтилена используются и для производства труб (7,1%).

В том случае, когда для изготовления изделий пригодны оба типа полиэтилена, фактором, определяющим выбор типа, является стоимость. В настоящее время в СССР стоимость полиэтилена низкой плотности ниже, чем полиэтилена высокой плотности.

## ПОЛИПРОПИЛЕН

Развитие работ в области полимеризации олефинов в присутствии металлоорганических катализаторов Циглера — Натта в 1954 г. привело к синтезу полипропилена. Основные работы по полимеризации пропилена были выполнены Натта с сотрудниками. Высокомолекулярный полипропилен был синтезирован в присутствии нерастворимого катализаторного комплекса, образованного триэтилалюминием  $(C_2H_5)_3Al$  и треххлористым титаном. Натта с сотрудниками показали, что при полимеризации пропилена в растворе парафинового углеводорода, например гептана, в присутствии катализаторного комплекса образуется кристаллический полипропилен стереорегулярного строения  $(-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-)_n$ .



Главная цепь молекулы полипропилена построена из регулярно чередующихся вторичных и третичных атомов углерода. Каждый третичный атом углерода является асимметрическим и может иметь одну из двух стерических конфигураций *d*- или *l*-.

Свойства полипропилена находятся в прямой зависимости от структуры цепей. Подбирая условия полимеризации и катализатор, можно синтезировать полипропилен, содержащий в основном одну из заданных структур. Наиболее высокими свойствами обладает изотактический полипропилен. При правильном проведении процесса содержание атактической формы меньше 10%.

Полипропилен обладает очень ценным сочетанием довольно высокой прочности с высоким относительным удлинением. Существенным недостатком полипропилена является его хрупкость при пониженных температурах. Производство полипропилена в промышленном масштабе было организовано в 1957 г. в Италии, в 1970 г. его мировое производство достигло ~1,28 млн. т, что составляло ~5% от общего выпуска пластмасс во всем мире.

### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Механизм образования макромолекул полипропилена в присутствии катализаторного комплекса Циглера — Натта аналогичен механизму образования макромолекул полиэтилена в присутствии тех же катализаторов.



Предложено много катализаторных систем для полимеризации пропилена, наиболее распространенными при получении изотактического пропилена являются  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{TiCl}_3$ .

Система с диэтилалюминийхлоридом обладает более высоким стереоспецифическим действием, чем система с триэтилалюминием.

Существенное значение имеет тип кристаллической модификации  $\text{TiCl}_3$  и степень его дисперсности. Наиболее эффективными являются каталитические системы, изготовленные из фиолетовой  $\alpha$ -формы треххлористого титана, в этом случае получают полипропилен с наиболее высоким содержанием полимера изотактического строения.

Состав катализаторного комплекса влияет на скорость полимеризации и стереорегулярность полимера.

Молекулярный вес полимера зависит от режима полимеризации (катализатор, температура, концентрация мономера и т. п.) и присутствия веществ, вызывающих передачу цепи, например водорода. На практике молекулярный вес часто регулируют добавлением агента передачи цепи — водорода. В отсутствие водорода получается полимер с молекулярным весом 90 000—120 000, при введении же водорода через 10 мин после начала реакции при его парциальном давлении 0,5—1 ат молекулярный вес полипропилена снижается до 30 500. Снижение молекулярного веса приблизительно пропорционально корню квадратному из парциального давления водорода.

Скорость полимеризации пропилена возрастает с ростом следующих параметров процесса: температуры, давления (концентрации мономера) и концентрации катализатора. Молекулярный вес полипропилена снижается с увеличением температуры и концентрации катализатора; при увеличении давления молекулярный вес возрастает.

## СЫРЬЕ

Пропилен образуется в смеси с другими углеводородами (этилен и др.) при пиролизе предельных углеводородов.

Очистка и разделение пиролизного газа производится так же, как и при получении этилена.

Сжиженный пропилен, предназначенный для получения полипропилена, должен отвечать следующим требованиям:

внешний вид — бесцветная жидкость с характерным запахом, температура кипения при 760 мм рт. ст. — 47,75 °C; содержание пропилена не менее 99,9 объемн.%; содержание примесей, в вес. ч. на 1 млн. вес. ч. пропилена, не более:

Пропана . . . . .	900	Водорода . . . . .	10
Этилена . . . . .	10	Ацетилена . . . . .	1
Окиси углерода . . . . .	5	Воды . . . . .	10
Двуокиси углерода . . . . .	10	Серы(суммарной), мг/м <sup>3</sup> . . . . .	1
Кислорода . . . . .	1	Сероводорода, мг/м <sup>3</sup> . . . . .	0,1

В качестве растворителей могут применяться как индивидуальные предельные углеводороды, например пропан, так и смеси углеводородов — бензины легкие и тяжелые.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

По одной из возможных технологических схем процесса полимеризация пропилена протекает непрерывно, в бензине, в присутствии катализаторного комплекса, образованного алкилалюминием  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$  и галогенидом титана ( $\text{TiCl}_3$ ).

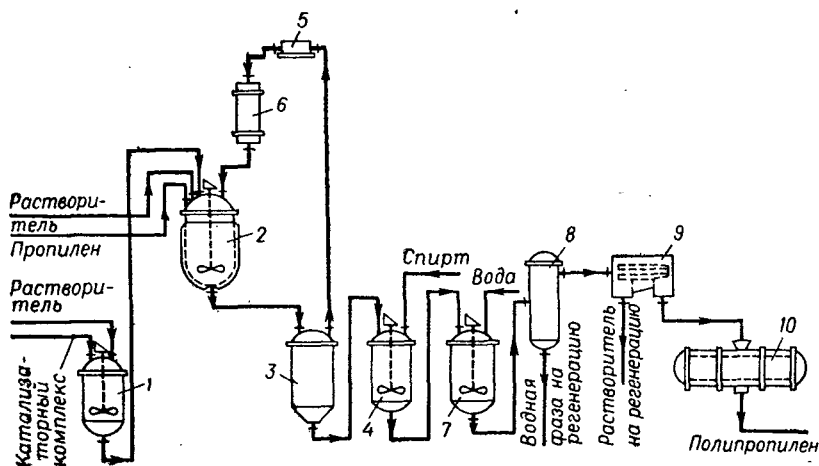


Рис. 62. Технологическая схема производства полипропилена:

1 — аппарат для разбавления; 2 — полимеризатор; 3 — испаритель; 4 — аппарат для разложения катализаторного комплекса; 5 — компрессор; 6 — конденсатор; 7 — промыватель; 8 — отделитель водной фазы; 9 — центрифуга; 10 — сушилка.

В этом процессе полипропилен не растворяется в растворителе, поэтому в результате реакции образуется суспензия полипропилена в бензине.

Тепловой эффект полимеризации пропилена составляет  $\sim 330$  ккал/кг, он значительно меньше теплового эффекта полимеризации этилена ( $\sim 860$  ккал/кг), поэтому тепло реакции полимеризации пропилена может быть отведено через рубашку аппарата и этот процесс не нуждается в дополнительном отводе тепла, как при полимеризации этилена на металлоорганических и окисных катализаторах.

Один из вариантов технологического процесса производства полипропилена состоит из следующих основных стадий: 1) приготовление катализаторного комплекса; 2) полимеризация; 3) отделение непрореагировавшего пропилена из реакционной массы; 4) разложение катализатора; 5) промывка от остатков катализатора; 6) отжим от растворителя; 7) сушка полипропилена; 8) окончательная обработка полипропилена; 9) регенерация растворителей.

Одна из возможных схем процесса изображена на рис. 62.

Катализаторный комплекс приготавливают периодическим способом. Суспензию катализаторного комплекса в бензине непрерывно через аппарат 1 загружают в полимеризатор 2, снабженный мешалкой и рубашкой. Одновременно в полимеризатор непрерывно загружают растворитель и пропилен, свежий и возвратный.

Из полимеризатора суспензию полипропилена в растворителе непрерывно выгружают в аппарат 3, в котором происходит выделение непрореагировавшего пропилена из реакционной массы.

После удаления пропилена суспензию выгружают в аппарат 4 для разложения катализаторного комплекса спиртом. Пропилен, выделенный из реакционной массы, возвращают в полимеризатор 2 после предварительного сжатия компрессором 5. Суспензию после обработки спиртом в аппарате 4 направляют на промывку от продуктов разложения катализаторного комплекса водой. Перемешивание суспензии с водой осуществляется в аппарате 7; в аппарате 8 суспензия полипропилена в растворителе отделяется от водной фазы в результате отстаивания.

После нейтрализации водную фазу, содержащую спирт, направляют из аппарата 8 на регенерацию спирта, а суспензию полимера на центрифугу 9 для отжима полимера (изотактического полипропилена) и дополнительной промывки. Отжатый полимер поступает на сушильную установку 10, а растворитель, содержащий растворенный в нем атактический полимер, из центрифуги 9 — в отделение регенерации.

Сухой полимер пневмотранспортом подают в отделение окончательной обработки.

Регенерация растворителя состоит из следующих стадий: 1) фильтрация; 2) отгонка с водяным паром; 3) отделение растворителя от водной фазы; 4) осушка растворителя.

Атактический полимер, суспендированный в воде после отгонки растворителя, отделяют от воды на вибросите и высушивают.

Одним из основных направлений в работах по совершенствованию процесса производства полипропилена является стремление уменьшить количество катализатора в такой степени, чтобы его присутствие в полипропилене после полимеризации соответствовало техническим требованиям. При этом условии отпадает необходимость в стадиях промывки полипропилена и регенерации промывной жидкости.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Производство полипропилена огне- и взрывоопасно. Пропилен в газообразном состоянии образует с воздухом взрывоопасные смеси с пределами взрываемости 2,2—10,3 объемн. %.

Триэтилалюминий самовозгорается на воздухе; при соприкосновении с водой, спиртами и кислотами взрывается.

Порошкообразный полипропилен в воздухе образует взрывоопасную смесь при концентрации 12,6 г/м<sup>3</sup>.

Основное сырье оказывает вредное действие на организм человека. Ниже приводится санитарно-гигиеническая характеристика пропилена и бензина:

	Пропилен	Бензин
Предельно допустимая концентрация в воздухе, мг/л . . . . .	0,5	0,3
Действие на организм человека	Наркотик	Наркотик. При высоких концентрациях мгновенное отравление и смерть. При хронических отравлениях — нервные расстройства, анемия

Основные мероприятия по технике безопасности те же, что и в производстве полиэтилена на металлорганических катализаторах.

### СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Механические свойства.** Полипропилен, выпускаемый промышленностью, состоит в основном из макромолекул изотактического строения, этим и обусловлены его высокие механические свойства.

Присутствие в полипропилене атактической фракции выше установленной нормы ухудшает механические свойства полимера.

Существенным недостатком полипропилена является низкая морозостойкость. При температурах порядка  $-10^{\circ}\text{C}$  полипропилен теряет способность деформироваться, он становится хрупким. Изменением структуры полипропилена в пленках, волокнах путем ориентации можно понизить температуру хрупкости. Ориентированные волокна сохраняют эластичность при  $-20^{\circ}\text{C}$ , а двухосноориентированные пленки не становятся хрупкими даже при более низких температурах. При ориентации возрастает предел прочности при растяжении и уменьшается относительное удлинение при разрыве. В ориентированном состоянии пленки и волокна из полипропилена способны выдерживать без разрушения практически неограниченное число перегибов на  $\pm 180^{\circ}$ .

Полипропилен обладает ползучестью, поэтому чем дольше действует нагрузка на полипропилен, тем меньше величина разрушающего напряжения. Чем выше в полипропилене содержание кристаллической фазы, тем меньше его склонность к ползучести.

Основные показатели механических свойств полипропилена приведены ниже:

Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	300—350
Относительное удлинение при разрыве, % . . . . .	400—800
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . . . . .	80
Предел длительной прочности при $60^{\circ}\text{C}$ , кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	70

**Электрические свойства.** По диэлектрическим свойствам полипропилен не уступает полиэтилену; эти свойства не изменяются в широком диапазоне частот и на них не влияет влажность среды. Основные показатели электрических свойств даны ниже:

Тангенс угла диэлектрических потерь . . .	0,0003—0,0005
Диэлектрическая проницаемость при 50 гц . . . . .	2,1—2,3
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см . . . . .	8·10 <sup>16</sup>

**Теплофизические свойства.** Полипропилен плавится в пределах 160—175 °С. Изделия из полипропилена при отсутствии внешних воздействий сохраняют свою форму до 150 °С. Теплоустойчивость по Вика 105—110 °С.

Изделия из полипропилена устойчивы к кипячению, и их можно неоднократно стерилизовать при 120—135 °С без деформации. При снижении температуры от температуры плавления до 120 °С наступает кристаллизация.

**Химическая стойкость.** На полипропилен не действует большинство химических реагентов при обычной температуре. При комнатной температуре полипропилен незначительно набухает в некоторых органических растворителях. В ароматических углеводородах при температуре более 80 °С полипропилен растворяется.

По стойкости к растрескиванию при длительном воздействии поверхностно-активных веществ полипропилен гораздо лучше полиэтилена.

Наличие в полипропилене третичного углеродного атома делает его неустойчивым к окислению. Полипропилен, подвергнутый интенсивной окислительной деструкции, становится хрупким и непригодным для эксплуатации. Одновременно с ухудшением механических свойств изменяется окраска полипропилена.

**Старение.** Предотвратить или уменьшить скорость окислительной деструкции полипропилена можно с помощью антиоксидантов. Эффективными антиоксидантами являются ароматические амины, например фенил-β-нафтиламин (неозон Д), алкилзамещенные фенолы, например 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), соединения трехвалентного фосфора, сульфиды и др. Стабильность полипропилена существенно повышается при добавлении 0,25—0,5% антиоксиданта. Солнечный свет оказывает отрицательное влияние на свойства полипропилена. После поглощения энергии и образования радикалов процесс протекает аналогично окислительной деструкции, поэтому для изделий из полипропилена, подвергающихся действию солнечного света, должны применяться два вида стабилизаторов — антиоксиданты (термоокислительные стабилизаторы) и поглотители ультрафиолетового света (светостабилизаторы). К числу последних относятся производные оксibenзофенона и бензтриазола и салицилаты. Эффективным светостабилизатором полипропилена является сажа.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Полипропилен применяется преимущественно для изготовления пленок, волокон и литевых изделий.

Пленки из полипропилена могут эксплуатироваться при более высоких температурах, чем пленки из полиэтилена. Существенным преимуществом полипропиленовой пленки сравнительно с полиэтиленовой является ее меньшая газо- и паропроницаемость. Минеральные и растительные масла практически не действуют на полипропиленовую пленку.

Полипропиленовую пленку можно использовать в качестве упаковочного материала, для электротехнических целей и других назначений.

Волокна из полипропилена не уступают по прочности лучшим видам полиамидных волокон. На полипропиленовых волокнах, в отличие от других синтетических волокон, не накапливается статическое электричество.

Из полипропилена изготавливают широкий ассортимент изделий технического и бытового назначения (трубы, арматура, корпуса насосов, детали текстильного оборудования, стулья и др.).

### Глава 16

## ПОЛИСТИРОЛ

Промышленное производство полистирола было организовано в начале 30-х годов, но лишь начиная с 1946 г. полистирол и пластики на его основе начинают производить в больших, непрерывно возрастающих масштабах. Мировое производство полистирола, его сополимеров и пластиков на их основе составило в 1970 г. ~13% от общего выпуска пластмасс (3,3 млн. т). По объему производства в странах с развитой промышленностью пластмасс полистирольные пластики занимают третье место после полиэтилена и поливинилхлоридных пластиков.

Полистирол (гомополимер) бесцветен, прозрачен, водостоек и имеет высокие диэлектрические свойства. Наряду с названными ценными свойствами полистиролу присущи низкая прочность к ударным нагрузкам, растрескивание поверхности изделий (серебрение) при старении и сравнительно невысокая теплостойкость. Стремление улучшить свойства полистирола привело к разработке ряда сополимеров, двойных и тройных, полученных разными методами. Привитые и блок-сополимеры с каучуками отличаются повышенной прочностью к ударным нагрузкам, поэтому они названы ударопрочными полистиролами. Наиболее распространенные полистирольные пластики можно объединить в следующие группы.

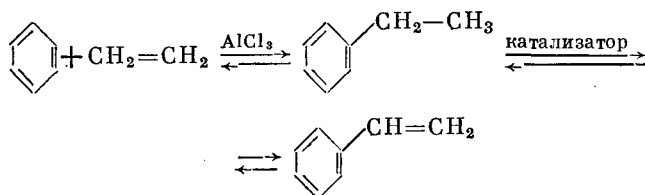
1. Полистиролы (гомополимеры).
2. Сополимеры стирола:
  - а) двойные (с акрилонитрилом — СН и метилметакрилатом — МС);
  - б) тройные (с акрилонитрилом и метилметакрилатом — МСН).
3. Привитые и блок-сополимеры с каучуком:
  - а) ударопрочный полистирол — двойные сополимеры стирола с каучуком;
  - б) пластики АБС — тройные сополимеры стирола, акрилонитрила и каучука.

Рост объема производства полистирольных пластиков происходит главным образом за счет привитых двойных и тройных сополимеров стирола с каучуком.

### СЫРЬЕ

С т и р о л представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с температурой кипения 145,2 °С и температурой вспышки 31 °С.

Широко применяется метод получения стирола из бензола и этилена:



Взаимодействие бензола с этиленом протекает в жидкой среде в присутствии безводного хлористого алюминия. Активатором процесса является хлористый водород, который образуется из хлористого этила, добавляемого в реакционную среду. Алкилирование протекает при 95—100 °С при соотношении бензола и этилена в пределах от 2 : 1 до 3 : 1.

Безводный хлористый алюминий образует с бензолом и продуктами алкилирования устойчивые комплексы, которые после окончания процесса алкилирования разлагают водой, а этилбензол направляют на ректификацию. Дегидрирование этилбензола — обратимая реакция, она протекает в газовой фазе. Для того чтобы равновесие было сдвинуто в сторону образования стирола, нужно ввести в реакционное пространство пары воды из расчета 1,2—2,6 кг на 1 кг этилбензола. Реакция дегидрирования протекает при 600—630 °С в присутствии катализатора — окиси цинка с активирующими добавками. За один цикл в стирол превращается ~40% этилбензола. Полученный стирол-сырец очищают ректификацией на вакуумных колоннах.

Требования к чистоте стирола зависят от метода производства полимера. Для процессов с полной конверсией требуется стирол с очень высокой степенью чистоты (~99%).

Из примесей стирола особенно нежелателен дивинилбензол, который склонен при полимеризации «сшивать» цепи полимера в пространственную макромолекулу, поэтому стирол должен быть тщательно очищен от дивинилбензола.

При хранении и транспортировании стирол может самопроизвольно полимеризоваться, поэтому к нему добавляют ингибиторы. Чаще всего в качестве ингибиторов применяют гидрохинон и *трет*-бутилпирокатехин; последний достаточно активен даже в количестве 0,0001% от веса стирола.

### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Полимеризация стирола является цепной реакцией, протекающей по радикальному механизму. При полимеризации стирола выделяется большое количество тепла (168 ккал/кг). Это требует принятия специальных мер при осуществлении процесса в промышленном масштабе. Показатель преломления возрастает от 1,5439 для мономера до 1,5910 для полимера. Плотность изменяется от 0,905 для мономера до 1,045 для полимера (это сопровождается уменьшением объема).

Полистирол получают в промышленности блочным, суспензионным и эмульсионным методами. Закономерности полимеризации стирола по этим методам различны.

**Блочный метод.** Полимеризация происходит под действием тепла в отсутствие инициаторов.

С повышением температуры скорость полимеризации возрастает (рис. 63). Кривые термической полимеризации можно разделить на два участка. На первом количестве запolyмеризовавшегося стирола прямо пропорционально времени; на втором скорость полимеризации начинает уменьшаться. В промышленности в конце процесса полимеризации повышают температуру, следовательно, увеличивают скорость, и получают полимер с небольшим содержанием свободного мономера.

Молекулярный вес полистирола зависит от температуры процесса. При 60 °C получают полистирол со средним молекулярным весом 2 250 000, при 100 °C — 420 000, при 160 °C — 83 000.

**Суспензионный метод.** Полимеризация стирола протекает в водной среде в присутствии инициаторов, нерастворимых в воде.

Основные закономерности полимеризации суспензионным методом аналогичны закономерностям полимеризации стирола в массе.

При суспензионной полимеризации стирол образует в воде эмульсию, состоящую из крупных капель; частицы полистирола,

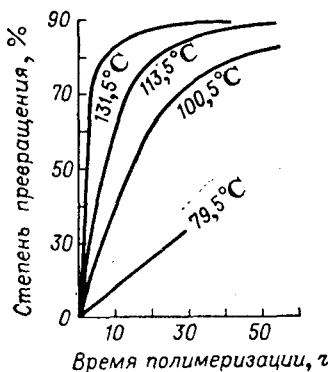


Рис. 63. Зависимость степени превращения стирола от температуры при блочной полимеризации.



получающиеся после завершения реакции полимеризации, имеют размеры 0,5—1 мкм. Частицы полимера легко отделяются от водной фазы центрифугированием или фильтрованием.

Процесс полимеризации стирола суспензионным методом во многом зависит от устойчивости дисперсии в воде. Для придания устойчивости дисперсии стирола в воде в ней растворяют специальные вещества — стабилизаторы. Стирол, диспергированный в воде, могут стабилизировать два типа веществ: 1) полимерные водорастворимые соединения — желатина, карбоксиметилцеллюлоза, сольвар (поливиниловый спирт, содержащий 10—15% неомыленных ацетатных групп), стиромаль (сополимер стирола и малеинового ангидрида) и др.; 2) неорганические соединения, нерастворимые в воде и образующие тонкодисперсные взвеси — гидроокиси металлов, соли — фосфаты, карбонаты, коллоидная глина (бентонит), каолин и т. п.

Защитными свойствами обладают те порошки, которые смачиваются и мономером, и водной фазой; порошки с такой смачиваемостью прилипают к поверхности раздела и образуют на ней защитный слой. Полимерные стабилизаторы содержат и гидрофильные, и гидрофобные группы, они концентрируются на границе раздела фаз, образуя защитный слой с достаточной механической прочностью. Этот слой, расположенный на поверхности частиц, препятствует агрегации частиц в процессе полимеризации. После отделения полимера от водной фазы некоторое количество стабилизаторов остается на поверхности частиц.

Полимерные стабилизаторы, пригодные для суспензионной полимеризации, должны отвечать следующим требованиям:

не ингибировать и не замедлять процесс полимеризации;

обладать таким балансом гидрофобно-гидрофильных групп, который обеспечивает растворимость в воде и способность концентрироваться на границе раздела фаз вода — мономер;

обладать некоторой поверхностной активностью, но не способствовать образованию латекса;

защитный слой, образованный полимером, должен обладать достаточной механической прочностью;

желательно, чтобы стабилизатор несколько повышал вязкость водной фазы.

При недостаточной поверхностной активности стабилизатора добавляют поверхностно-активные вещества, например мыла, алкил- и алкиларилсульфонаты.

Поливиниловый спирт, содержащий около 20% неомыленных ацетатных групп, обладает большей поверхностной активностью и лучше стабилизирует эмульсии, чем поливиниловый спирт, содержащий 2% несмыленных ацетатных групп.

Метилцеллюлоза хорошо растворяется в воде, если она содержит лишь 22—32% эфирных групп, и хорошо стабилизирует дисперсию при содержании ее в водной фазе в количестве 0,03—0,1%.

Часто используют в качестве стабилизатора сополимер малеинового ангидрида со стиролом или винилацетатом. Свойства водных

растворов сополимеров зависят от молекулярного веса и степени нейтрализации.

Из неорганических соединений в качестве стабилизатора используют гидроокись магния в виде тонкой дисперсии, которую получают непосредственно в водной фазе путем введения в нее эквимолекулярных количеств соли магния и едкого натра. Гидроокись магния эффективно действует в присутствии малых количеств поверхностно-активных веществ.

Образование устойчивых эмульсий зависит от дисперсности порошка стабилизатора и его количества. С уменьшением размера частиц стабилизирующее действие улучшается до некоторой оптимальной величины, при дальнейшем увеличении дисперсности эмульгирующая способность уменьшается. При увеличении количества твердого стабилизатора возрастает число капель, которые могут быть им стабилизированы.

Для соблюдения постоянного значения pH при полимеризации вводят буферные добавки, например фосфаты, карбонаты и т. п.

В отличие от блочного метода, при котором полимеризация стирола протекает под действием только тепла, при суспензионной полимеризации применяют инициаторы, нерастворимые в воде и растворяющиеся в стироле. В качестве инициаторов применяют главным образом органические перекиси, например перекись бензоила, *трет*-бутилпербензоат, ди-*трет*-бутилперекись, *трет*-бутилперфталат и др. Полимеризация стирола суспензионным методом протекает по радикальному механизму.

Полистирол с заданным молекулярным весом может быть получен в определенных температурных условиях. Чтобы обеспечить распад инициатора с образованием свободных радикалов в широком температурном интервале, применяют два инициатора, отличающиеся температурами разложения. Вначале полимеризация протекает за счет менее стойкого инициатора, а при повышении температуры начинает распадаться на свободные радикалы более устойчивый инициатор. Примеры сочетаний разных инициаторов приведены в табл. 2.

При применении двух инициаторов удается резко снизить содержание свободного стирола в полимере, при этом существенно улучшаются гигиенические свойства и теплостойкость полистирола.

Количество воды в системе почти не влияет на ход полимеризации. Увеличение количества воды снижает производительность аппарата, а уменьшение снижает устойчивость дисперсии, при этом капли стирола стремятся к слиянию. Для каждой системы существует оптимальное количество воды.

Примером суспензионной системы, в которой протекает полимеризация стирола под влиянием инициаторов — перекиси бензоила и *трет*-бутилпербензоата, может служить водная фаза, содержащая в качестве стабилизатора гидроокись магния и поверхностно-активное соединение — вторичный алкилсульфат. В трех частях этой водной фазы эмульгируется пять частей стирола.

Таблица 2

Режим полимеризации при применении различных иницирующих систем

Режим полимеризации			Инициатор	Содержание свободного стирола в полимере, %
степень полимеризации	время, ч	температура, °C		
1-я	7	95	Перекись бензоила 0,2%	1,4
2-я	3	113—115		
1-я	7	95	Перекись бензоила 0,12%, ди- <i>трет</i> -бутилперфталат 0,2%	0,01
2-я	3	113—115		
1-я	6,5	92	Перекись бензоила 0,2%, <i>трет</i> -бутилпербензоат 0,005%	0,18
2-я	4	114—115		
1-я	6,5	92	Перекись бензоила 0,18%, <i>трет</i> -бутилпербензоат 0,05%	0,00
2-я	4	114—115		

**Эмульсионный метод.** При полимеризации стирола эмульсионным методом в качестве дисперсионной среды применяется вода. Чтобы улучшить эмульгирование стирола в воде и сделать эмульсию устойчивой, добавляют эмульгаторы: соли жирных кислот щелочных металлов, соли сульфокислот углеводов парафинового и алкилароматического рядов.

Эмульсия стирола до начала полимеризации представляет собой сложную систему, состоящую из истинного водного раствора эмульгатора и стирола, капелек стирола и мицелл эмульгатора, содержащих растворенный в них стирол.

После завершения процесса полимеризации образуются ультрамикроскопические частицы полимера (0,005—0,0005 *м*), покрытые адсорбированными молекулами эмульгатора. Полимер выделяется при добавлении к латексу электролитов.

В качестве инициаторов обычно применяются водорастворимые перекиси, например перекись водорода, персульфаты калия и аммония.

Значительного увеличения скорости полимеризации и понижения температуры реакции можно добиться при применении окислительно-восстановительных иницирующих систем, состоящих из инициатора (окислителя) и восстановителя (соли металлов переменной валентности, сахара и т. д.). Примером окислительно-восстановительной иницирующей системы может служить перекись водорода и двухвалентное железо.

В реакцию часто вводят два восстановителя: металл переменной валентности, который реагирует с перекисью, и органический восстановитель (фруктоза и др.), который восстанавливает окисленные ионы металла до низшей валентности.

Молекулярный вес полистирола можно регулировать с помощью соединений, которые участвуют в реакциях передачи цепи — регуляторов роста цепи: меркаптанов, полисульфидов, ксантогенатов, хлористых алкилов.

Полимеризация стирола в эмульсии протекает по радикальному механизму.

Рост активных цепей полистирола происходит с большой скоростью. Скорость реакции обрыва цепей меньше скорости роста цепей, поэтому образуется полистирол с очень большим молекулярным весом.

На процесс полимеризации влияет ряд факторов, в частности вид и количество эмульгаторов и инициаторов, рН среды и др. С увеличением концентрации эмульгатора и инициатора скорость реакции и растет.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Наиболее широкое распространение получил блочный метод производства полистирола, но для некоторых назначений полимер, полученный этим методом, непригоден, поэтому часть полистирола получают суспензионным и эмульсионным методами.

Полистирол для вспенивания готовят комбинированным двухстадийным методом — блочно-суспензионным.

Известны методы производства полистирольных пластиков в присутствии небольших количеств растворителей (5—7%), при этом облегчается теплосъем и повышается однородность полимеров.

### Блочный метод

Блочная полимеризация осуществляется непрерывным методом.

Основные трудности, возникающие при полимеризации стирола в промышленных масштабах, связаны со следующими особенностями процесса: а) экзотермичностью реакции полимеризации стирола, следовательно, необходимостью отводить тепло реакции; б) неравномерностью нагрева реакционной массы, из-за ее низкой теплопроводности, приводящей к значительной полидисперсности полимера; в) резким снижением скорости реакции после того, как примерно 90% стирола превратится в полистирол, — это увеличивает продолжительность процесса и вызывает необходимость повысить температуру реакционной массы в конечной фазе полимеризации; г) необходимостью создать условия исключительной чистоты для получения бесцветного, не содержащего посторонних включений полистирола.

Чтобы облегчить отвод тепла реакции, процесс полимеризации расчленен на две стадии: форполимеризацию и окончательную полимеризацию — которые проводят в разных аппаратах.

В целом процесс состоит из следующих: 1) подготовка сырья; 2) предварительная полимеризация — форполимеризация;

- 3) окончательная полимеризация; 4) гранулирование полистирола;  
5) окрашивание полистирола.

В зависимости от назначения полистирола в него добавляют смазывающие вещества, например стеарат цинка, и пластификаторы (диоктилфталат, бутилстеарат и др.). Эти компоненты растворяют в исходном стироле.

Принципиальная схема непрерывного процесса производства приведена на рис. 64.

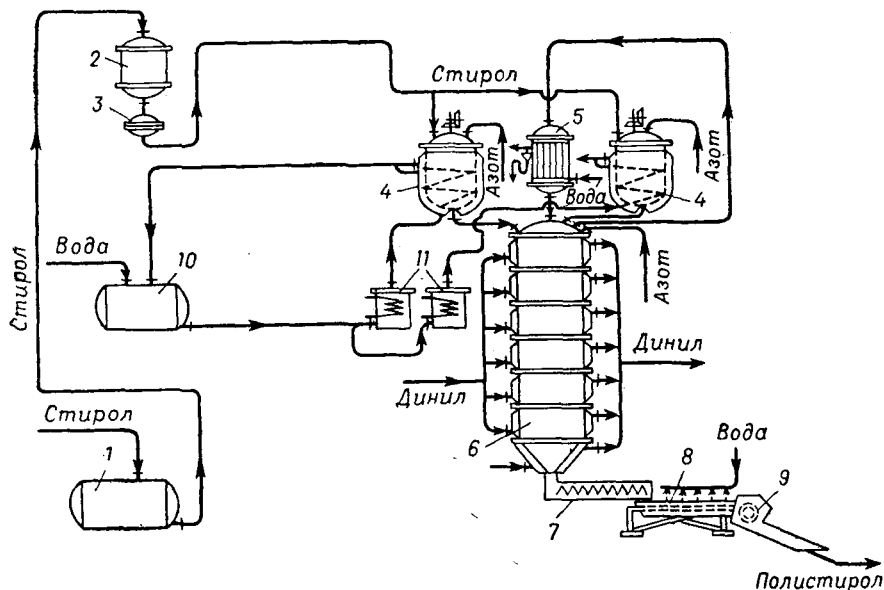


Рис. 64. Схема процесса производства полистирола блочным методом:  
1 — емкость для хранения стирола; 2 — напорный бак; 3 — фильтр; 4 — форполимеризаторы; 5 — холодильник; 6 — полимеризационная колонна; 7 — червячный пресс; 8 — ванна для охлаждения; 9 — гранулятор; 10 — емкость для воды; 11 — теплообменники.

Стирол из емкости 1 подают в напорный бак, из которого затем через фильтр 3 и счетчик-дозатор непрерывно загружают в форполимеризаторы 4. С помощью рубашки и змеевиков температура в этих аппаратах поддерживается на уровне 75—85 °C. После превращения 18—20% стирола в полистирол сироп (форполимер) начинают непрерывно сливать в верхнюю часть полимеризационной колонны 6. При достижении степени превращения стирола 28—32% скорость слива форполимера в колонну увеличивают. Непрерывный слив стирола в форполимеризатор и непрерывное вытекание из него форполимера в колонну регулируют таким образом, чтобы концентрация полимера в форполимеризаторе была постоянной.

Полимеризационная колонна 6 состоит из нескольких секций (царг), снабженных самостоятельными системами обогрева. Пары стирола, выделяющиеся в колонне, конденсируются в холодильнике

5, откуда стирол возвращается в верхнюю часть колонны. Полимеризация стирола и в форполимеризаторах, и в колонне проводится в среде азота.

Примерный температурный режим в колонне из шести царг:

Номер царги	Температура, °C	Номер царги	Температура, °C
1	100—110	4	220
2	145	5	230
3	165	6	235

Расплавленный полистирол из конической части колонны выгружают в червячную машину 7 с вакуум-отсосом, которая формирует расплав в виде прутков. Благодаря вакуум-отсосу из полимера частично удаляется свободный стирол, его содержание снижается до 0,2—0,3%. Червячная машина одновременно является и гидравлическим затвором колонны. Прутки полистирола, выдавливаемые машиной, охлаждают и режут на гранулы.

Полистирол может быть окрашен двумя способами: 1) в червячной машине, установленной непосредственно под колонной; 2) на специальных установках вне колонны. Во втором случае окрашивание производится следующим образом. Полистирол и все добавки загружают в смеситель. После тщательного перемешивания полученную смесь гранулируют. Окрашивание полистирола на специальных установках позволяет получать цветные полистиролы с более чистыми тонами, чем при окрашивании на червячных машинах, установленных под колоннами.

Управление работой полимеризационного агрегата автоматизировано. Системы регулирования должны поддерживать температуру реакционной массы на заданных уровнях и стабилизировать время пребывания реакционной массы в аппарате. Управление агрегатом состоит из систем автоматического регулирования расхода стирола, уровня в реакторе предварительной полимеризации и температуры теплоносителей, обогревающих царги колонны.

Температура динила в каждой системе обогрева регулируется при помощи электронных потенциометров, в которых имеется двухпозиционный регулятор, управляющий обмотками нагревателей.

Регулирование уровня в аппарате предварительной полимеризации и подачи стирола производится при помощи пневматических систем.

Регулирование температуры воды, поступающей в рубашку аппарата предварительной полимеризации, осуществляется автоматически.

Кроме перечисленных систем автоматического регулирования и дистанционного управления агрегат блочной полимеризации снабжен системами контроля, позволяющими в случае необходимости воздействовать на процесс вручную. Контролируют: температуру у стенки каждой царги колонны; температуру динила на выходе

из рубашек и змеевиков; температуру динила перед входом в нагреватели, температуру реакционной массы в центре и у стенок аппарата предварительной полимеризации; температуру воды на выходе из рубашки аппарата предварительной полимеризации.

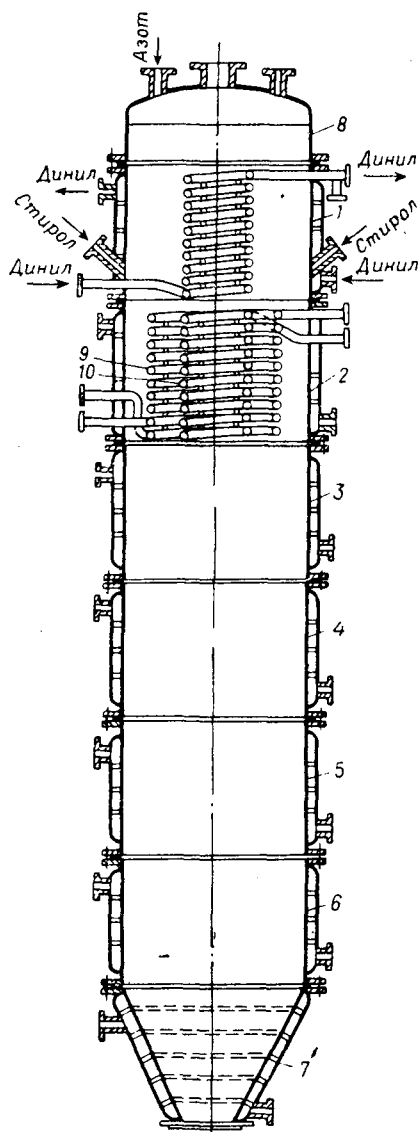


Рис. 65. Полимеризационная колонна:

1—6 — царги; 7 — конус; 8 — крышка; 9, 10 — змеевики (показаны только в верхних царгах).

Кроме средств автоматического регулирования, дистанционного управления и контроля параметров процесса существует система сигнализации, оповещающая об изменении ряда параметров процесса: уровня реакционной массы в аппарате предварительной полимеризации; расхода стирола; температуры воды, обогревающей аппарат предварительной полимеризации; температуры реакционной массы в аппарате предварительной полимеризации; температуры динила в рубашках колонны. На щите смонтирована мнемосхема всей установки, оснащенная сигнальными лампочками, которые оповещают о достижении определенных значений ряда параметров сигналами «мало», «норма» и «много».

Полимеризационная колонна является типичным аппаратом «идеального вытеснения». Одна из конструкций колонны изображена на рис. 65. Корпус этой колонны состоит из шести цилиндрических царг 1—6, нижнего конуса 7 и крышки 8. Цилиндрические царги и нижний конус нагреваются до разных температур, они образуют семь температурных зон, снабженных отдельными рубашками. Внутри царг смонтированы змеевики 9 и 10, расположенные концентрическими кругами.

Колонна и змеевики выполнены из нержавеющей стали, диаметр колонны 600—1500 мм, высота 5—

11 м. В качестве теплоносителя применяют эвтектическую смесь, состоящую из 26,5% дифенила и 73,5% дифенилоксида, известную

под названием динила, или дитолилметан. Максимальная температура теплоносителя, поступающего в рубашку, 230 °С.

Получены положительные результаты с использованием в качестве теплоносителя для обогрева верхних царг перегретой воды, а нижних и конуса — насыщенного пара давлением до 30 ат, при этом отпадает необходимость в применении насосов, электроподогревателей и другого оборудования, необходимого для системы с динилом. Замена токсичного динила пароводяным обогревом улучшает санитарно-гигиенические условия.

Можно применять индукционный обогрев колонного аппарата, что позволит улучшить равномерность обогрева реакционной массы и упростить систему обогрева аппарата.

Колонна укомплектована пятью обогревающими системами. Верхние царги колонны 1—3 обогреваются отдельно тремя системами, царги 4—6 и конус колонны объединены попарно и обогреваются двумя другими системами.

Блочный метод производства полистирола имеет ряд существенных положительных особенностей, благодаря которым полистирол, получаемый этим методом, самый дешевый. К достоинствам этого метода относятся: простота аппаратного оформления (небольшое число стадий процесса и, соответственно, небольшое число аппаратов); возможность непрерывного проведения процесса; возможность создания агрегатов большой мощности; отсутствие в полистироле примесей, загрязняющих полимер.

Недостатки метода: неоднородность полистирола вследствие длительного пребывания полимера в зоне высоких температур и неравномерного течения полимера в колонне; значительный объем вспомогательного оборудования для обогрева колонны и токсичность теплоносителя; высокое содержание остаточного мономера в готовом продукте.

Разработан новый, перспективный метод полимеризации стирола, известный под названием метода «неполной конверсии». По этому методу полимеризацию стирола проводят в одном или нескольких аппаратах до конверсии, например, 70—90%; оставшийся свободный стирол отгоняют в специальной вакуум-камере и возвращают его после очистки в производственный цикл. Готовый полимер гранулируют.

По этому методу сокращается продолжительность полимеризации, следовательно, увеличивается производительность аппаратов и улучшается однородность полистирола.

### Суспензионный метод

Преимущество суспензионного метода перед блочным заключается в легкости отвода тепла реакции полимеризации.

Суспензионный способ — периодический, он состоит из следующих основных стадий: 1) подготовка сырья (очистка стирола от ингибиторов; приготовление водных растворов солей и щелочей,



образующих при взаимодействии осадки суспендирующих веществ; приготовление растворов органических стабилизаторов; приготовление раствора инициаторов в стироле); 2) смешение компонентов суспензионной системы; 3) полимеризация стирола; 4) отсев крупных частиц размером более 5 мм; 5) промывка полимера и отжим на центрифуге; 6) сушка полимера; 7) окончательная обработка полимера (гомогенизация; смешение с красителями, антиоксидантами и другими компонентами готового продукта; гранулирование; расфасовка и упаковка).

Вспомогательными процессами являются: водоподготовка (приготовление очищенной воды) и очистка сточных вод.

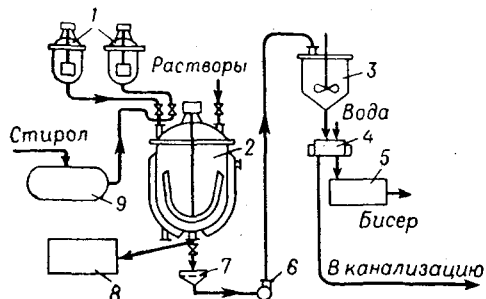


Рис. 66. Схема производства полистирола суспензионным методом:

1 — аппараты для приготовления растворов инициаторов и пластификаторов; 2 — полимеризатор; 3 — промежуточная емкость; 4 — центрифуга непрерывного действия; 5 — сушилка; 6 — насос; 7 — сито; 8 — аварийная емкость; 9 — складская емкость для хранения стирола.

Схема производства полистирола суспензионным методом приведена на рис. 66.

Водную фазу готовят непосредственно в реакционном аппарате 2. Для этого в реактор заливают растворы, образующие твердые частицы стабилизатора суспензии, например  $MgSO_4$  и  $NaOH$ . Растворы органических стабилизаторов и поверхностно-активных веществ готовят в другом аппарате. Раствор инициаторов в стироле готовят в аппаратах 1. В реактор 2 загружают очищенный стирол из емкости 9

и раствор инициаторов. Коэффициент заполнения реактора 0,82—0,92. Полимеризацию стирола проводят при непрерывном перемешивании в течение 12—15 ч при 85—120 °С; по окончании процесса реакционную массу охлаждают до 45—50 °С и нейтрализуют серной кислотой. Из реактора взвесь полимера насосом 6 перекачивают через сито 7 в промежуточную емкость 3, в которой полимер поддерживается во взвешенном состоянии работающей мешалкой. В процессе выгрузки для облегчения дальнейшей транспортировки суспензии в реактор добавляют воду. Из емкости 3 полистирол передают на центрифугу 4 непрерывного действия, в которой полимер отжимается от водной фазы и промывается водой. Отжатый полистирол с содержанием влаги ~2% высушивают в барабанной сушилке 5. Высушенный полистирол подвергается окончательной обработке, которая может быть произведена так же, как и в производстве полиэтилена высокой плотности при низком давлении.

Для расчета материального баланса производства должны быть известны потери. При производстве полистирола по описанной схеме при определенном аппаратурном оформлении процесса потери

полистирола составляют  $\sim 5,2\%$ . Потери на отдельных стадиях производства выражаются следующими величинами (в %):

Полимеризация . . . . .	3.85
Промывка и отжим . . . . .	0,7
Сушка . . . . .	0,4
Смещение . . . . .	0,05
Гранулирование . . . . .	0,1
Усреднение и упаковка . . . . .	0,1

---

Итого . . . . . 5.2

Безвозвратные потери можно несколько сократить, если полистирол, содержащийся в водной фазе и промывных водах, частично извлечь, например, центрифугированием. Полученный полимер можно использовать для неответственных целей.

Преимущества суспензионного метода производства по сравнению с блочным:

лучший отвод тепла и возможность проведения полимеризации при более низких температурах и незначительных колебаниях температуры реакционной массы;

более низкое содержание свободного стирола в готовом продукте в пределах  $0,1-0,5\%$ ;

суспензионным способом можно получать широкий ассортимент полимеров и сополимеров, поэтому им широко пользуются для производства малотоннажных марок полимеров и сополимеров.

Недостатки метода:

процесс можно осуществить только периодическим способом из-за низкой устойчивости суспензии;

многостадийность процесса;

полимер легко налипает на стенки аппарата, поэтому затруднен отвод тепла от реакционной массы;

образуется много сточных вод, требующих очистки.

### Эмульсионный метод

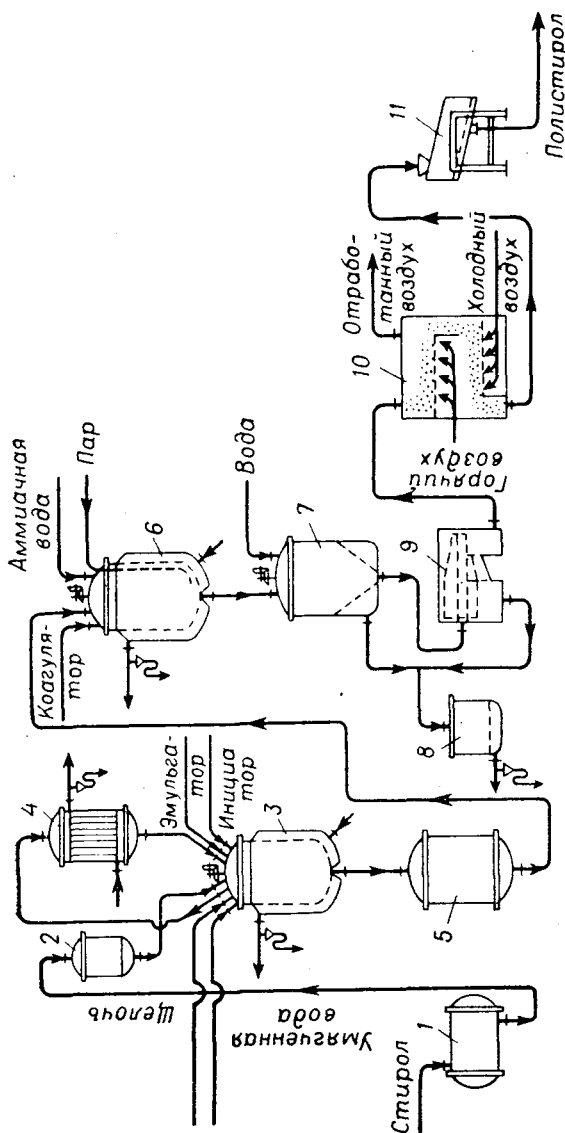
Системы, в которых может протекать эмульсионная полимеризация стирола, многообразны, примером может служить такая система (состав в вес. ч.):

Стирол . . . . .	100
Вода . . . . .	200—300
Эмульгатор . . . . .	1—3
Едкий натр . . . . .	0,2
Инициатор . . . . .	0,25—0,5

Процесс эмульсионной полимеризации стирола осуществляется периодически и состоит из следующих основных стадий: 1) подготовка сырья (очистка стирола; растворение эмульгаторов, инициаторов, регуляторов и электролита для осаждения полимера); 2) полимеризация стирола; 3) отгонка мономера; 4) осаждение полимера

Рис. 67. Схема производства полистирола эмульсионным методом:

1 — емкость для хранения стирола; 2 — весовой мерник; 3 — полимеризатор; 4 — холодильный кожухотрубный; 5 — промежуточная емкость; 6 — высадитель; 7 — промыватель полистирола; 8 — лопушка; 9 — центрифуга НОГШ; 10 — сушилка с кипящим слоем; 11 — вибрационное сито.



из эмульсии (латекса) электролитом; 5) промывка полистирола; 6) отжим от промывной жидкости; 7) сушка полимера; 8) просев полимера; 9) гомогенизация мелкого продукта; 10) гранулирование крупной фракции; 11) расфасовка и упаковка.

Схема производства полистирола эмульсионным методом приведена на рис. 67.

Полимеризацию стирола проводят в реакторе 3 с мешалкой и рубашкой, соединенном с обратным холодильником 4. В реактор загружают стирол (из емкости 1 через мерник 2), воду (умягченную), эмульгатор, раствор щелочи и инициатор (водный раствор). Содержимое реактора нагревают до 65—70 °С, дальнейший подъем температуры до 85—90 °С происходит за счет тепла, выделяющегося при реакции. Содержание свободного стирола в полимере не превышает 0,5%. Продолжительность процесса 5—6 ч.

В результате эмульсионной полимеризации стирола образуется тонкодисперсная устойчивая суспензия (латекс), из которой отгоняют мономер острым паром, затем латекс сливают в промежуточную емкость 5.

Осаждение полимера производится в высадителе 6 раствором квасцов. Массу, содержащуюся в выса-

дите 6, нагревают острым паром до 75—85 °С и перемешивают 1,5—2 ч. Из высадителя массу выгружают в промыватель 7. Маточный раствор сливают через ловушку 8 в систему очистки сточных вод. Полимер после отделения маточного раствора промывают горячей водой (70—80 °С) примерно 5 раз. После промывки полимер отжимают в центрифуге 9 и затем высушивают в сушилке 10. При сушке в кипящем слое теплоносителем является инертный газ или увлажненный воздух. Высушенный полистирол просеивают на сите 11. Мелкую фракцию гомогенизируют и упаковывают, крупную фракцию гранулируют.

Существенными недостатками эмульсионного метода являются: 1) применение больших количеств эмульгаторов, затрудняющих очистку полимера; 2) высокая дисперсность полистирола, затрудняющая очистку полимера; 3) загрязненность полимера примесями, ухудшающими диэлектрические показатели; 4) многостадийность процесса очистки сточных вод.

Этим методом получают полистирол главным образом для производства пенополистиролов некоторых марок (ПС-1, ПС-4 и др.), когда требуется мелкодисперсный полимер.

Сравнение себестоимости полистирола, полученного блочным и суспензионным методами, показывает, что лучшими технико-экономическими показателями обладает блочный метод. Стоимость сырья при производстве полистирола суспензионным методом на 10% выше, чем при блочном, вследствие применения инициаторов и больших потерь стирола. Кроме того, при блочном методе меньше, чем при суспензионном, энергозатраты, штаты и амортизационные отчисления, отсутствуют затраты на подготовку воды и очистку сточных вод. Полная себестоимость блочного полистирола ниже, чем суспензионного, примерно на 30%.

## ПОЛИСТИРОЛ ДЛЯ ВСПЕНИВАНИЯ

Полистирольные газонаполненные изделия можно получить из полистирола, содержащего газообразующие вещества. Газообразующие твердые вещества могут быть перемешаны с готовым порошкообразным (эмульсионным) полистиролом; при нагревании этой смеси образуются пенистые изделия с кажущейся плотностью 0,045—0,22 г/см<sup>3</sup>. Этим способом производят ограниченный ассортимент изделий.

Широкое распространение получил другой метод производства полистирола для вспенивания. Сущность этого метода заключается в том, что в качестве газообразующего агента используется жидкий углеводород (изопентан или изопентановая фракция в количестве 3—5%), который вводится на стадии окончательной полимеризации стирола. Полимеризацию стирола этим методом ведут в две стадии: 1) предварительная полимеризация стирола в массе до конверсии 30—40%; 2) окончательная полимеризация форполимера в суспензии. Этот метод назван блочно-суспензионным.

Технологический процесс производства полистирола для вспенивания блочно-суспензионным методом состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья (приготовление водного раствора сольвара; растворение инициатора в стироле); 2) предварительная полимеризация стирола; 3) суспендирование форполимера в водном растворе стабилизатора, например сольвара (0,1%); 4) окончательная полимеризация форполимера с инициатором в присутствии газообразующего вещества (изопентан или др.) в автоклаве под давлением до 8 ат (изб.) при температуре в конце процесса 105 °С; 5) отжим в центрифуге до влажности 10—12%; 6) сушка бисера; 7) рассев сухого полимера; 8) расфасовка и упаковка готового продукта.

В качестве инициатора используют органические перекиси, например перекись бензоила, в количестве нескольких сотых весовых частей.

Обе стадии процесса полимеризации могут проводиться в одном аппарате.

Для получения газонаполненных изделий высокого качества очень важно, чтобы полистирол для вспенивания был максимально однороден по размерам частиц.

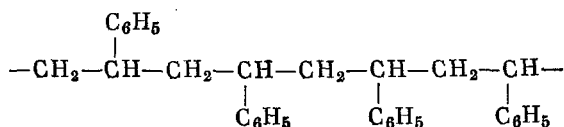
Полистирол для вспенивания (ПСБ) выпускается нескольких марок, из которых могут быть получены газонаполненные изделия с кажущейся плотностью 0,22—0,035 г/см<sup>3</sup> и выше. Объемный вес газонаполненных изделий зависит от содержания в полистироле для вспенивания газообразующих веществ, обычно оно колеблется от 3,5 до 4,5%. Однородность пенистых изделий по размерам ячеек зависит, главным образом, от гранулометрического состава полистирола для вспенивания. Физические свойства пенистых изделий определяются объемным весом изделий.

Пенополистирол способен гореть, но при добавлении специальных веществ, понижающих горючесть (антипиренов), он становится самозатухающим (ПСБ-С).

Одна из марок вспенивающегося полистирола (ПСБ-Н) обладает повышенными бензо- и маслостойкостью.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА

Полистирол (гомополимер), синтезируемый промышленными методами, имеет строение:



Молекулы стирола при полимеризации соединяются между собой в положение «голова к хвосту». Полимерные молекулы полистирола имеют небольшое количество разветвлений, которые возникают в результате реакции передачи цепи.

Свойства полистирола зависят не только от строения молекул, но и от степени упорядоченности в расположении молекул в полимере — надмолекулярной структуры. Полистирол, полученный описанными методами, имеет аморфную структуру. В цепях аморфного полистирола фенильные группы располагаются беспорядочно, нерегулярно по отношению к обеим сторонам цепи. Такая конфигурация мешает плотной упаковке цепей в полимере. Плотность аморфного полистирола  $1,045 \text{ г/см}^3$ .

В присутствии катализаторов Циглера — Натта получен полистирол, имеющий строго определенное пространственное расположение фенильных групп по отношению к цепи и третичным атомам углерода, — изотактический полистирол. Этот полистирол имеет кристаллическое строение и отличается от аморфного повышенной температурой плавления ( $230\text{—}240^\circ\text{C}$ ) и более высокими механическими свойствами.

Изотактический полистирол очень плохо перерабатывается в изделия из-за высокой вязкости расплавов, поэтому такой полистирол еще не выпускается в промышленных масштабах.

При производстве пленок и нитей из полистирола используется ориентация, как способ повышения прочности этих изделий. Ориентация имеет место и при производстве изделий из полистирола литьем под давлением и выдавливанием на червячных прессах.

**Молекулярный вес.** Молекулярный вес промышленного полистирола находится в пределах  $50\,000\text{—}200\,000$ . Молекулярный вес полистирола влияет на его механические свойства.

Прочность полистирола при растяжении возрастает с увеличением молекулярного веса до значений порядка  $100\,000$ ; дальнейшее увеличение молекулярного веса не вызывает роста прочности полистирола. Аналогичный характер имеет зависимость прочности на удар от молекулярного веса.

Присутствие большого количества низкомолекулярных фракций понижает прочность на разрыв, изгиб и удар, одновременно снижается теплостойкость. Высокомолекулярные фракции затрудняют переработку полистирола в изделия.

**Механические свойства.** Прочность полистирола на удар относительно мала —  $12\text{—}20 \text{ кгс}\cdot\text{см/см}^2$ . Резко понижается прочность на удар на образцах с надрезом ( $\sim 1 \text{ кгс/см}^2$ ).

Сравнительно с другими термопластами полистирол обладает высокой поверхностной твердостью. Модуль упругости при растяжении (показатель, характеризующий жесткость материала) сравнительно высок — порядка  $3 \cdot 10^{10} \text{ кгс/см}^2$ . Относительное удлинение при растяжении составляет небольшую величину, порядка 3%. Относительное удлинение полистирола мало зависит от температуры вплоть до  $80^\circ\text{C}$ ; при дальнейшем увеличении температуры полистирол становится эластичным, а затем переходит в вязкотекучее состояние.

Прочность полистирола при растяжении с повышением температуры падает.

При длительном воздействии нагрузок полистирол начинает ползти.

Полистирол хрупок, это ограничивает области его применения.

**Электрические свойства.** Полистирол имеет чисто углеводородную структуру, поэтому по диэлектрическим свойствам он является одним из наиболее совершенных полимеров:

Диэлектрическая проницаемость полистирола . . . . .	2,45—2,65
Тангенс угла диэлектрических потерь . . . . .	0,0001— 0,0008
Удельное поверхностное сопротивление, <i>ом</i> . . . . .	$10^{15}$ — $10^{18}$
Удельное объемное сопротивление, <i>ом·см</i> . . . . .	$10^{16}$ — $10^{18}$
Пробивная напряженность, <i>кв/мм</i> . . . . .	25—40

Эти свойства мало изменяются при изменении температуры от  $-80$  до  $+90$  °С и при изменении частоты от  $10^2$  до  $10^9$  *гц*. Электрические свойства полистирола мало зависят также от влажности окружающей среды.

Благодаря высоким диэлектрическим свойствам из полистирола изготавливают многочисленные детали радиотехнических и электронных приборов.

**Термические свойства.** Температура стеклования полистирола  $80$ — $82$  °С. Максимальная температура эксплуатации изделий из полистирола должна быть на  $10$ — $15$  *град* ниже значений теплостойкости по Мартенсу, она не превышает  $70$ — $75$  °С.

Теплопроводность полистирола  $0,14$  *ккал/(м·ч·град)*, удельная теплоемкость  $0,32$  *кал/(г·град)*, коэффициент линейного расширения  $8 \cdot 10^{-5}$  *град<sup>-1</sup>*.

**Оптические свойства.** Полистирол пропускает 90% видимого света; в ультрафиолетовой и инфракрасной областях его прозрачность меньше.

**Химическая стойкость.** Полистирол стоек к неорганическим неокисляющим кислотам (соляная, серная, плавиковая) и не стоек к азотной кислоте.

Водные растворы щелочей и солей, а также спирты не оказывают действия на полистирол.

Полистирол не стоек к действию простых и сложных эфиров, алифатических, ароматических и хлорированных углеводородов, растворяется в бензоле, четыреххлористом углероде и др.

**Старение.** При действии тепла свойства полистирола изменяются: при  $60$  °С через 300 ч прочность на удар падает на 20—25%, изгиб на 10%; при  $190$  °С полистирол разрушается через несколько часов.

При старении в атмосферных условиях (г. Москва) через 20 месяцев удельная ударная вязкость снизилась с  $20,4$  до  $3,3$  *кгс·см/см<sup>2</sup>*; предел прочности при растяжении — с  $503$  до  $81$  *кгс/см<sup>2</sup>*; молекулярный вес — с  $74\,200$  до  $21\,100$ .

Свойства полистиролов, синтезированных разными методами, приведены ниже:

	Блочный	Суспензионный	Эмульсионный
Плотность, $г/см^3$ . . .	1,05—1,08	1,05—1,06	1,05—1,08
Ударная вязкость $кгс \cdot см/см^2$ . . . . .	16—20	~20	~22
Предел прочности при растяжении, $кгс/см^2$	350	400—420	~500
Теплостойкость по Ви- ка, $^{\circ}C$ . . . . .	100—105	105—108	110
Тангенс угла диэлект- рических потерь при $10^6$ $гц$ . . . . .	$2 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-4}$
Электрическая проч- ность, $кв/мм$ . . . .	25	20—22	20—22
Содержание остаточного мономера, % . . . .	0,5—0,8*	0,1—0,5	0,15—0,2

\* При применении червячных машин с вакуум-отсосом содержание остаточного мономера может быть снижено до 0,2 — 0,3%.

Механические свойства и теплостойкость эмульсионного полистирола несколько выше, чем блочного и суспензионного, однако эта разница столь незначительна, что не позволяет расширить области применения эмульсионного полистирола. По внешнему виду эмульсионный полистирол уступает блочному и суспензионному.

Диэлектрические свойства эмульсионного полистирола хуже, чем блочного и суспензионного.

Самое высокое содержание остаточного мономера у блочного полистирола. Этот показатель ограничивает применение блочного полистирола в тех областях, где к полистиролу предъявляются высокие санитарно-гигиенические требования, в частности в пищевой промышленности.

Возможность использования блочного полистирола для изготовления технических деталей и широкого ассортимента изделий бытового назначения (галантерея, игрушки и др.), а также его более низкая стоимость сравнительно с суспензионным и эмульсионным полистиролом явились основанием для преимущественного развития производства полистирола блочным методом.

Объем производства полистирола эмульсионным методом невелик, основное его назначение, как уже указывалось выше, — производство некоторых марок газонаполненных полистиролов.

Суспензионный полистирол используется главным образом для производства изделий, в которых содержание остаточного мономера должно быть минимальным (пищевая промышленность и др.).

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

Основными областями применения полистирола являются: приборостроительная промышленность — комплектующие детали электро- и радиоэлектронных приборов; пленка для изготовления конденсаторов;

кабельная промышленность — изоляция некоторых типов кабелей пленкой (стирофлекс) и нитями;



промышленность стройматериалов — облицовочные плитки и фурнитура (дверные ручки и др.);

производство изделий бытового назначения — игрушки, галантерея и др.;

производство тары — банки для упаковки лекарств, косметических порошков и др.

Пенополистирол применяется в качестве теплоизоляционного материала в строительных конструкциях, железнодорожных вагонах и холодильниках.

Широко используется пенополистирол в качестве упаковочного материала для защиты приборов и стеклянных изделий. Из пенополистирола изготавливают пленку, применяющуюся для упаковки разных изделий и продуктов.

После внедрения в промышленное производство ударопрочных полистиролов (сополимеров стирола с каучуком) развитие производства полистирольных пластиков происходило главным образом за счет ударопрочных сортов. Уже в 1963 г. доля полистирола (гомополимера) в общем выпуске полистирольных пластиков составляла меньше половины.

## УДАРОПРОЧНЫЙ ПОЛИСТИРОЛ

Двойные сополимеры стирола с каучуком отличаются от полистирола (гомополимера) повышенной ударной прочностью и потому называются ударопрочными полистиролами.

Тройные сополимеры стирола с каучуком и акрилонитрилом известны под названием пластики АБС; ударная прочность этих пластиков выше, чем ударопрочных полистиролов.

Характер деформации полистирола-гомополимера и ударопрочного полистирола изображен на рис. 68. Ударопрочный полистирол деформируется на большую величину. Структура ударопрочного полистирола характеризуется тем, что в массе полистирола распределены частички каучука. Эти частички препятствуют развитию трещин, возникающих под действием внешних усилий.

Ударная прочность ударопрочных полистиролов зависит от количества введенного каучука, сил взаимодействия между каучуком и полистиролом, размера частиц каучука и равномерности их распределения и способности каучука поглощать энергию динамических нагрузок.

С повышением содержания каучука возрастает ударная прочность и одновременно понижается прочность на разрыв и изгиб, уменьшаются твердость, теплостойкость, текучесть и стойкость к старению. В большинстве сортов ударопрочного полистирола содержание каучука не превышает 10%. Для получения ударопрочных полистиролов применяют полибутадиеновые каучуки регулярного строения и стирол-бутадиеновые каучуки СКС — сополимеры дивинила и стирола. Ударопрочные полистиролы с полибутадиеновым каучуком обладают повышенной морозостойкостью.

Ударопрочные полистиролы могут быть получены тремя способами: 1) привитой сополимеризацией стирола к каучуку; 2) смешением двух полимеров, при котором протекает блок-сополимеризация (механохимический метод); 3) смешением латексов двух полимеров.

Привитая сополимеризация каучука со стиролом протекает за счет взаимодействия между стиролом и двойными связями каучука. Продукт взаимодействия каучука со стиролом представляет собой смесь, состоящую из привитого сополимера, неизмененного каучука и полистирола.

Для получения ударопрочного полистирола механохимическим методом смешивают каучук с полистиролом в аппаратах, способных оказывать сильное механическое воздействие на полимеры (пластосмесители — лопастные или червячные, вальцы и др.). Большие напряжения в полимерах, возникающие в этих аппаратах, приводят к разрыву макромолекул каучука и полистирола и получению макрорадикалов, при взаимодействии которых образуются блок-сополимеры.

Готовый продукт, полученный механохимическим способом, представляет собой смесь, состоящую из блок-сополимера каучука и полистирола, неизмененного каучука и неизмененного полистирола.

При получении ударопрочного полистирола латексным способом латексы каучука и полистирола перемешивают и затем подвергают совместному осаждению. Промытый и высушенный продукт совместного осаждения подвергают окончательной обработке.

Наиболее распространенным способом получения ударопрочного полистирола является привитая сополимеризация.

### Производство ударопрочного полистирола привитой сополимеризацией

Привитая сополимеризация каучука со стиролом может быть выполнена двумя методами: блочным и суспензионным.

Привитая сополимеризация происходит по радикальному механизму. В качестве инициаторов в обоих методах используются органические перекиси. Регуляторами молекулярного веса являются меркаптаны.

Сополимеризация в массе проводится главным образом непрерывным методом, суспензионная сополимеризация — периодическим.

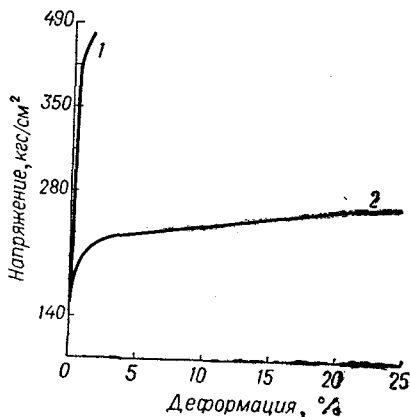


Рис 68. Диаграмма напряжение — деформация для полистирола-гомополимера и ударопрочного полистирола:

1 — полистирол (гомополимер); 2 — ударопрочный полистирол.

## Блочный метод

Процесс состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья (измельчение каучука; растворение каучука в стироле и смешение раствора с другими компонентами — стабилизаторами, пластификаторами и др.); 2) предварительная сополимеризация (форполимеризация); 3) окончательная сополимеризация; 4) гранулирование полистирола; 5) окрашивание полистирола; 6) расфасовка и упаковка готового полистирола.

Растворение каучука в стироле (обычно в количестве 4—5%) проводят в аппарате с мешалкой. В раствор каучука в стироле добавляют остальные компоненты (стабилизаторы, пластификаторы и др.). Перед загрузкой раствора в аппарат для предварительной полимеризации в него загружают инициаторы и регуляторы. Предварительная полимеризация проводится непрерывно при 85—97 °С до конверсии ~40%. Окончательную сополимеризацию проводят в колонне. Из полимеризационной колонны расплавленный сополимер полистирола выгружают в агрегат для гранулирования. Время пребывания реакционной массы в колонне примерно 10 ч.

Пары стирола, выделяющиеся из форполимеризатора и полимеризационной колонны, конденсируют в холодильниках и возвращают в производственный цикл.

Окрашивание сополимера проводят так же, как и окрашивание гомополимера.

Основное оборудование, начиная со стадии предварительной сополимеризации, может быть использовано то же, что и в производстве обычного полистирола (гомополимера).

## Суспензионный метод

Производство ударопрочного полистирола суспензионным методом подобно производству обычного полистирола (гомополимера) этим же методом.

В производстве ударопрочного полистирола суспензионным методом применяются каучуки, используемые в блочном процессе. Стабилизаторами системы могут быть, например, вторичный алкилсульфат и неорганические соединения — хлористый барий, сернокислый магний и щелочь, образующие сульфат бария и гидроокись магния. Для создания нужного значения рН среды вводят фосфаты и аммиак. Пенообразование можно уменьшить добавлением спиртов парафинового ряда. Отношение мономера с растворенным в нем каучуком к водной фазе равно 1 : 1.

В суспензионном ударопрочном полистироле содержится меньше свободного мономера, чем в блочном.

Технологический процесс производства состоит из следующих основных стадий.

1. Подготовка сырья: измельчение каучука; растворение каучука в стироле; приготовление растворов стабилизирующих агентов; растворение инициаторов, регуляторов, пластификаторов и других

компонентов в стироле; смешение раствора каучука с растворами инициаторов, регуляторов и пластификаторов.

2. Приготовление водной фазы в полимеризаторе и смешение ее с растворами каучука и других компонентов.

3. Сополимеризация стирола с каучуком (нагрев до 65 °С 1,5—2 ч, от 65 до 90 °С ~1,5 ч, выдержка при 90 °С 2 ч, нагрев до 120 °С и выдержка при этой температуре 4 ч).

4. Фильтрация сополимера, промывка и обезвоживание на непрерывно действующих центрифугах.

5. Сушка сополимера в вакуум-сушилках барабанного типа или в аппаратах для сушки в «кипящем» слое.

6. Окончательная обработка: окрашивание и смешение с разными добавками в скоростном смесителе; пластикация в пластосмесителях типа Бенбери; гранулирование; расфасовка и упаковка.

При пластикации в смесителях типа Бенбери часть полимера утрачивает растворимость в органических растворителях, сохраняя способность набухать в них. Фракция с этими свойствами называется гель-фракцией.

В производстве ударопрочного полистирола суспензионным методом должны быть вспомогательные отделения водоподготовки и очистки сточных вод.

Производство ударопрочного полистирола может быть организовано и блочно-суспензионным методом, при этом отсутствует стадия обработки в пластосмесителе.

### Производство ударного полистирола механическим методом

При производстве ударопрочного полистирола механохимическим методом каучук и полистирол со всеми добавками (стабилизаторы, смазки, красители) перемешивают в пластосмесителях типа Бенбери или червячных.

Технологический процесс состоит из следующих основных стадий: 1) подготовка сырья (резка каучука; просев компонентов, загружаемых в смеситель); 2) перемешивание всех компонентов в смесителях; 3) гранулирование композиции; 4) расфасовка и упаковка готового продукта.

В процессе смешения каучук должен равномерно распределиться в полистироле. Это достигается перемешиванием при заданной температуре в течение установленного времени.

### Свойства ударопрочного полистирола

Свойства ударопрочных полистиролов, полученных разными методами на отечественных заводах, приведены ниже:

	Блочный непре- рывный	Суспен- зионный периоди- ческий	Механо- хими- ческий
Ударная вязкость на образцах без надреза, кг·см/см <sup>2</sup> , не менее . . . .	50	35	25
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> , не менее . . . . .	270	270	300

	Блочный непрерывный	Суспензионный периодический	Механо- химический
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее . . . . .	25	25	10
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не менее . . . . .	70	65	65

Ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве ударопрочного полистирола уменьшаются при отрицательных температурах. Изменение этих величин может быть разным в зависимости от состава и строения каучука. В атмосферных условиях свойства ударопрочных полистиролов резко ухудшаются, удельная ударная вязкость значительно уменьшается уже через 15 суток.

Свойства ударопрочного полистирола, полученного механохимическим методом, хуже, чем полистиролов, полученных привитой сополимеризацией.

Сочетание высоких технико-экономических показателей непрерывного блочного процесса с возможностью получения ударопрочного полистирола, отвечающего требованиям многих областей применения, позволяет рассматривать непрерывный блочный метод как основной в производстве ударопрочного полистирола.

### Применение ударопрочного полистирола

Повышенная ударная прочность ударопрочного полистирола значительно расширила области применения полистирольных пластиков. Стало возможным изготавливать из ударопрочного полистирола изделия больших размеров и детали, подвергающиеся при эксплуатации действию ударных нагрузок.

Большое количество ударопрочного полистирола расходуется для изготовления крупногабаритных деталей домашних холодильников (панели дверей и емкости для хранения фруктов). Ударопрочный полистирол применяется также для изготовления деталей стиральных машин, игрушек, галантерейных изделий; из него изготавливают корпуса и комплектующие детали телефонных аппаратов, радио-приемников, телевизоров и ряда других приборов.

Из ударопрочной полистирольной пленки делают всевозможные коробки, стаканы и емкости других форм для упаковки пищевых продуктов.

Основными методами переработки ударопрочного полистирола являются вакуум-формование и литье под давлением. Перед вакуум-формованием из гранулированного материала получают сначала листы и пленки.

### ПЛАСТИКИ АБС

Пластики АБС представляют собой сополимеры акрилонитрила бутадиена и стирола. Это материалы, в которых эластомерная фаза (каучук) совмещена с пластической. Они превосходят ударопрочный

полистирол по ударной прочности и обладают ценными техническими свойствами, поэтому их промышленное производство быстро растет.

Пластики АБС можно получать тремя способами: привитой сополимеризацией, смешением латексов полимеров и механохимическим.

Методом привитой сополимеризации к каучуку звеньев сополимера стирола с акрилонитрилом получают разные марки пластиков АБС. При получении некоторых марок этих пластиков в процессе сополимеризации участвует, кроме стирола и акрилонитрила, и третий мономер, например  $\alpha$ -метилстирол или метилметакрилат. Многие марки пластиков АБС получают с бутадиен-стирольным каучуком, некоторые с полибутадиеновым. В пластиках АБС, получаемых привитой сополимеризацией, содержание каучука в разных марках колеблется обычно от 15 до 30%. Соотношение стирола и акрилонитрила составляет примерно 1,8 : 1.

Производство пластиков АБС привитой сополимеризацией может быть организовано непрерывным эмульсионным методом. В качестве инициатора применяются персульфат калия, эмульгатор — мыло, например канифолиевое; регулятор молекулярного веса — додецилмеркаптан. Отношение водной фазы к сумме весов мономеров и каучука составляет примерно 2,5 : 1.

Для проведения сополимеризации латекс каучука перемешивают с мономерами и водной фазой. Из смесителя, в котором перемешаны все компоненты системы, смесь непрерывно сливают в полимеризационный агрегат, состоящий из каскада трех реакторов.

Один из возможных технологических процессов производства привитой сополимеризацией пластиков АБС состоит из следующих основных стадий: 1) получение латекса каучука; 2) смешение всех компонентов; 3) непрерывная сополимеризация; 4) отгонка острым паром непрореагировавших мономеров; 5) коагуляция сополимера сульфатом алюминия; 6) фильтрование и промывка продукта на вакуум-фильтре; 7) сушка горячим воздухом на ленточной сушилке; 8) дробление сухого пластика; 9) окончательная обработка пластика (смешение с добавками — светостабилизаторами, антистатическими веществами и др., гранулирование, расфасовка и упаковка).

Вспомогательными процессами этого производства являются водо-подготовка и очистка сточных вод.

Пластик АБС механохимическим методом может быть получен из сополимера стирола с акрилонитрилом СН-20 и нитрильного каучука (сополимер бутадиена с акрилонитрилом — СКН-26). Процесс производства состоит из следующих основных стадий: 1) подготовка сырья (резка каучука, просев компонентов композиции); 2) перемешивание каучука с сополимером и всеми добавками (стабилизаторами, пластификаторами, смазками, красителями, пигментами и др.); 3) гранулирование композиции. Перемешивание проводится в лопастном смесителе тяжелого типа (Бенбери) при нагревании. Режим перемешивания — продолжительность, температура, изменение направления вращения — должен обеспечить равномерное распределение каучука в композиции.

При получении пластиков АБС латексным методом исходными продуктами являются латексы каучука и сополимера. Их переменяют, затем коагулируют, сокоагулят промывают, сушат и подвергают механической обработке.

Качество пластиков АБС, получаемых привитой сополимеризацией, выше, чем получаемых механохимическим методом.

### Свойства пластиков АБС

Пластики АБС выпускают в широком ассортименте: теплостойкие, ударопрочные (при обычных и пониженных температурах), самозатухающие, металлизированные, вспениваемые, наполненные стекловолокном и др.

В значительной мере свойства пластиков АБС зависят от содержания каучука. С увеличением содержания каучука растет ударная прочность и относительное удлинение, одновременно падают предел прочности при растяжении и теплостойкость.

Кроме высокой ударной прочности материалы АБС обладают повышенной химической стойкостью, поверхностной твердостью, хорошей способностью металлизироваться, хорошей термостабильностью, высокими электрическими свойствами и водонепроницаемостью.

Пластики АБС легко перерабатываются в изделия всеми промышленными методами.

Высокая механическая прочность пластиков АБС и легкость металлизации способствовали успешному использованию этих материалов для изготовления деталей автомобилей. Хорошая химическая стойкость этих материалов, в частности к нефтепродуктам, явилась основанием для применения их в производстве труб для нефтяной промышленности, гальванических ванн и других изделий, работающих в коррозионных средах. Пластики АБС используются также для производства корпусов и комплектующих деталей разнообразных приборов.

### СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Сополимеры стирола с акрилонитрилом обладают лучшими свойствами, чем обычный полистирол.

Гомогенный сополимер акрилонитрила и стирола получают лишь при определенном соотношении между мономерами. Обычно промышленные продукты содержат от 20 до 27% акрилонитрила.

Стирол и акрилонитрил сополимеризуются с более высокими скоростями, чем один стирол, и при одинаковых условиях образуются продукты с гораздо более высокими значениями молекулярного веса.

Сополимеризацию стирола и акрилонитрила можно проводить блочным, эмульсионным и суспензионным методом; обычно пользуются последним.

При суспензионной полимеризации используют перекисные инициаторы, растворимые в мономере, например перекись лаурила, *трет*-бутилпербензоат и др.

Регулятором молекулярного веса при суспензионной сополимеризации служат меркаптаны, например *трет*-додецилмеркаптан. Для стабилизации системы применяют смеси органических и неорганических стабилизаторов.

Технологический процесс производства сополимера стирола и акрилонитрила суспензионным методом состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья — приготовление растворов суспендирующих агентов и растворение пластификаторов для пластифицированных марок; 2) смешение всех компонентов в реакторе; 3) сополимеризация; 4) промывка бисера; 5) разбавление бисера в буферной емкости; 6) обезвоживание полимера; 7) сушка; 8) окраска; 9) гранулирование.

Сополимеры стирола и акрилонитрила прозрачны, имеют слегка желтоватый оттенок. Они стойки к нефтяным углеводородам, маслам, моющим средствам и ряду агрессивных сред. По сравнению с полистиролом медленнее стареют и обладают более высокой поверхностной твердостью.

Механические свойства сополимера выше, чем у полистирола, а диэлектрические свойства ниже.

Главными областями применения этих сополимеров являются приборостроение, медицинская промышленность; из них изготавливают разнообразные детали, соприкасающиеся с бензином, маслами, красками и другими агрессивными средами, а также предметы домашнего обихода — посуду и др.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В производстве полистирола и его сополимеров огнеопасны стирол и другие мономеры, применяющиеся при синтезе сополимеров; взрывоопасны в определенных соотношениях смеси паров мономеров с воздухом и перекисные соединения, используемые в качестве инициаторов. Стирол, акрилонитрил и другие мономеры оказывают вредное влияние на организм человека.

Стирол обладает общетоксическим действием, влияет на кроветворные органы, раздражает слизистые оболочки.

Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,05 мг/л.

Стирол — легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость; температура вспышки 30° С; температура самовоспламенения 530° С. Взрывоопасные концентрации паров стирола в воздухе 1,08—5,2 объемн. %. При взаимодействии с кислородом воздуха образуются взрывоопасные перекисные соединения.

Акрилонитрил — бесцветная легковоспламеняющаяся токсическая жидкость. По физиологическому действию акрилонитрил в 10 раз менее токсичен, чем цианистый водород, и примерно в 20 раз более ядовит, чем стирол.

Температура вспышки акрилонитрила 0° С; температура самовоспламенения 370° С. Взрывоопасные концентрации паров акрилонитрила с воздухом 3—17 объемн. %.



Перекиси, используемые в качестве инициаторов, являются малоустойчивыми соединениями. Они легко взрываются. Многие перекиси очень чувствительны к механическим воздействиям и нагреванию; при низких температурах перекиси медленно разлагаются с выделением газообразных продуктов.

Воспламенение и взрыв могут произойти при смешении перекисей с горючими органическими веществами и при соприкосновении с сильными кислотами.

**Полистирол.** При нагревании и при механическом воздействии в условиях переработки может происходить термомеханическая и термоокислительная деструкция с выделением вредных веществ — стирола, бензальдегида и др. Взвешенная в воздухе пыль взрывоопасна, нижний предел взрывоопасной концентрации —  $15 \text{ г/м}^3$ .

В рабочих помещениях должны быть созданы условия, исключающие возможность образования искр и накопления статического электричества.

Вся аппаратура должна быть герметизирована. В производственных помещениях должны быть установлены общеобменная и местные вентиляционные системы.

Все работающие должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты.

## ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Поливинилхлорид  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$  образуется при полимеризации винилхлорида. Производство поливинилхлорида в СССР в опытно-промышленном масштабе было организовано в 1936 г.

Производству поливинилхлоридных пластиков в странах с развитой промышленностью пластмасс принадлежит первое или второе место. Доля этих пластиков в мировом выпуске пластмасс в 1970 г. составила  $\sim 22\%$  (5,5 млн. т).

Из поливинилхлорида изготавливают два типа пластиков — жесткие и мягкие. В отличие от жестких поливинилхлоридных пластиков — винипласта, мягкие содержат пластификаторы, они получили название пластикатов. Газонаполненные пластикаты — пенополивинилхлориды — применяются в качестве водонепроницаемого и амортизирующего материала.

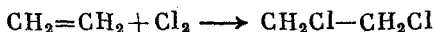
Определенные марки поливинилхлорида образуют с пластификаторами суспензии — пасты (пластизоли, органозоли), превращающиеся при нагревании в монолитные пленки и разнообразные изделия.

## СЫРЬЕ

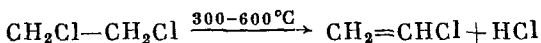
В обычных условиях винилхлорид — бесцветный газ с характерным запахом, температура кипения  $-13,37^{\circ}\text{C}$ .

Винилхлорид может быть получен разными методами. Из них наиболее распространены следующие: 1) из дихлорэтана, 2) из ацетилен и хлористого водорода; 3) из этилена и ацетилен с хлором (комбинированный метод).

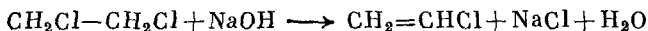
Получение винилхлорида из дихлорэтана. Этот процесс является двухстадийным: 1) получение дихлорэтана из этилена и хлора



2) дегидрохлорирование (отщепление хлористого водорода), которое может быть выполнено двумя способами: а) термическим разложением дихлорэтана



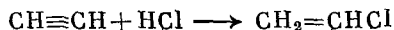
б) действием растворов щелочи на дихлорэтан



Первый способ более экономичен, поэтому отщепление хлористого водорода от дихлорэтана раствором щелочи в промышленности почти не применяется.

Производство винилхлорида дегидрохлорированием дихлорэтана в целом экономично; недостатком этого метода является необходимость использования больших количеств хлористого водорода, являющегося побочным продуктом.

Получение винилхлорида из ацетилен и хлористого водорода. Реакция между ацетиленом и хлористым водородом протекает по следующему уравнению:

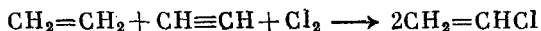


Эта реакция осуществляется в газовой фазе в присутствии сулемы  $\text{HgCl}_2$ , нанесенной на активированный уголь. Гидрохлорирование ацетилен проводится в трубчатых аппаратах при  $95-150^{\circ}\text{C}$  и выше.

В связи с тем что стоимость винилхлорида, получаемого из ацетилен и хлористого водорода, сравнительно высока, доля этого метода среди других методов производства винилхлорида падает.

Винилхлорид из ацетилен и хлора может быть получен и жидкофазным методом.

Комбинированный метод. По этому методу получают дихлорэтан из этилена и хлора, а затем его подвергают дегидрохлорированию; хлористый водород, выделяющийся при этой реакции, используют для гидрохлорирования ацетилен. Суммарное уравнение процесса:



В техническом винилхлориде, очищенном ректификацией, могут содержаться примеси, оказывающие отрицательное влияние на процесс полимеризации и качество полимера. Отрицательное влияние многих примесей на полимеризацию винилхлорида проявляется в замедлении процесса. Некоторые примеси влияют и на свойства поливинилхлорида, часть из них снижает молекулярный вес, другие уменьшают термостабильность. Установлено, что многие примеси определяют степень устойчивости винилхлорида к окислению его кислородом воздуха, они инициируют автоокисление винилхлорида.

Содержание примесей в винилхлориде регламентируется в следующих пределах (вес. %):

Ацетилен и его производные . . . . .	5 · 10 <sup>-5</sup> — 2 · 10 <sup>-4</sup>
Ацетальдегид . . . . .	5 · 10 <sup>-4</sup> — 3 · 10 <sup>-3</sup>
Дихлорэтан и другие хлорорганические соединения, не более . . . . .	1 · 10 <sup>-2</sup>
Дивинил и другие сопряженные диены . . . . .	2 · 10 <sup>-4</sup> — 2 · 10 <sup>-3</sup>
Железо, не более . . . . .	5 · 10 <sup>-5</sup>
Сера, не более . . . . .	3 · 10 <sup>-4</sup>
Вода, не более . . . . .	2 · 10 <sup>-2</sup>
Нелетучие, не более . . . . .	1 · 10 <sup>-3</sup>
Кислотность (в пересчете на HCl), не более . . . . .	1 · 10 <sup>-4</sup>

Только винилхлорид стандартного качества позволяет воспроизводить процесс полимеризации, а следовательно, и четко управлять им и получать высококачественный поливинилхлорид.

Отрицательное влияние на процесс полимеризации винилхлорида оказывает кислород воздуха, растворенный в компонентах полимеризационной системы (вода, мономер, инициаторы). Кислород отрицательно влияет и на свойства поливинилхлорида: снижает молекулярный вес и термостабильность, ухудшает совместимость поливинилхлорида с пластификаторами и его перерабатываемость. Чтобы удалить кислород из полимеризационной системы, ее компоненты деаэрируют, а полимеризацию проводят в атмосфере азота. Содержание кислорода выше 0,0005—0,001% (по отношению к винилхлориду) нежелательно.

### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

Промышленные процессы полимеризации винилхлорида протекают по механизму радикальной полимеризации, возбужденной инициаторами. Радикалы, возникающие при распаде инициаторов, образуют с мономером активные центры:



В качестве инициаторов используют перекиси и азосоединения.

Установлено, что первичный радикал присоединяется главным образом к метиленовой группе винилхлорида («голова к хвосту»). В частицах поливинилхлорида, образовавшихся при суспензионной полимеризации, существуют макрорадикалы со сравнительно длительным периодом жизни — «живущие». Они могут взаимодействовать с молекулами мономера, продолжая рост цепи, при этом молекулярный вес полимера возрастает.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

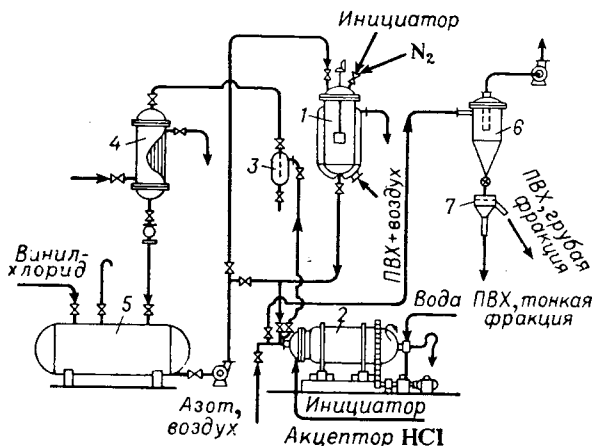
Производство поливинилхлорида организовано тремя методами: блочным, суспензионным и эмульсионным.

### Блочный метод

Полимеризация в массе проводится в присутствии инициатора (перекиси или азосоединения). Получаемый полимер имеет вы-

Рис. 69. Схема получения поливинилхлорида полимеризацией в массе:

1 — аппарат с мешалкой; 2 — автоклав с шарами; 3 — фильтр; 4 — конденсатор; 5 — емкость для винилхлорида; 6 — бункер-циклон; 7 — узел рассева.



сокую степень чистоты, при этом отпадает необходимость в стадиях фильтрования и сушки, что упрощает и удешевляет технологический процесс.

При конверсии винилхлорида выше 20—25% на стенках аппарата образуется твердый слой, который затрудняет отвод тепла, приводит к местным перегревам и получению неоднородного поливинилхлорида. Осуществить полимеризацию винилхлорида в массе до экономически целесообразной конверсии, порядка 70—80%, удалось после разработки конструкции аппарата, в котором предотвращалось образование на стенках аппарата слоя твердого полимера. Одна из конструкций такого аппарата представляет собой горизонтальный цилиндрический автоклав, вращающийся с небольшой скоростью вокруг своей оси. Внутри аппарата уложены металлические шары или ролики. При вращении аппарата его содержимое перемешивается, при этом шары или ролики измельчают твердые частицы полимера и счищают слой полимера со стенок.

Технологический процесс производства поливинилхлорида блочным методом состоит из следующих основных стадий: 1) предварительная полимеризация до 10% конверсии; 2) полимеризация до 65—70% конверсии при  $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ; 3) сдвук незаполимеризовавшегося винилхлорида; 4) выгрузка порошкообразного поливинилхлорида из аппарата; 5) рассев полимера; 6) расфасовка и упаковка полимера.

Технологическая схема процесса приведена на рис. 69.

Поливинилхлорид, полученный блочным методом, характеризуется широким молекулярновесовым распределением, высокой пористостью и способностью быстро поглощать пластификаторы. В поливинилхлориде, полученном этим методом, содержится сравнительно большое количество низкомолекулярных фракций, растворимых в ацетоне.

### Суспензионный метод

При производстве поливинилхлорида этим методом винилхлорид диспергируют в воде; во избежание слипания капель мономера, а впоследствии полимерно-мономерных частиц в воду вводят стабилизатор. Полимеризация протекает под влиянием инициатора, растворимого в винилхлориде.

Размеры твердых частиц полимера колеблются в пределах 0,05—0,2 мм, они легко отделяются от водной фазы центрифугированием.

Стабилизация системы при полимеризации винилхлорида суспензионным методом происходит так же, как и при суспензионной полимеризации стирола.

Долгое время единственным инициатором, использовавшимся при полимеризации винилхлорида суспензионным методом в промышленном масштабе, была перекись бензоила. Сейчас, вследствие низкой активности, она используется только в сочетании с более активными инициаторами. Процесс суспензионной полимеризации был значительно интенсифицирован при применении перекиси лаурила и динитрила азодизомасляной кислоты.

В качестве стабилизаторов эмульсии могут применяться соединения двух типов: 1) органические высокомолекулярные соединения, растворимые в воде, например метилцеллюлоза, сольвар, стиромаль, желатина и т. п. и 2) неорганические соединения, нерастворимые в воде, образующие мелкодисперсные взвеси, например, гидроокиси металлов, фосфаты, каолин, коллоидная глина (бентонит) и т. п. Стабилизаторами обычно служат водорастворимые высокомолекулярные соединения. Скорость полимеризации винилхлорида суспензионным методом не зависит от концентрации стабилизаторов. В зависимости от природы органических стабилизаторов их концентрация колеблется в пределах от 0,1 до 0,5%.

Лучшему диспергированию винилхлорида и повышению пористости частиц поливинилхлорида способствует добавление поверхностно-активных веществ, растворимых в воде, например алкил-

или алкиларилсульфонатов, или в мономере, например глицерин-моностеарата и др. (неполных эфиров многоатомных спиртов и высших жирных кислот). При добавлении некоторых соединений, растворимых в мономере (например, бутана, толуола и др.), улучшается структура частиц поливинилхлорида, они становятся рыхлыми, пористыми.

Постоянное значение рН поддерживается с помощью водорастворимых буферных добавок, например фосфатов, карбонатов и т. п.

Небольшое количество антиоксидантов связывает остаточный кислород и улучшает не только течение процесса, но и термостабильность поливинилхлорида.

Для получения поливинилхлорида с низким молекулярным весом могут быть использованы регуляторы молекулярного веса, например четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, меркаптаны и др.

Молекулярный вес поливинилхлорида в значительной мере зависит от температуры процесса, при этом чем выше температура процесса, тем больше неоднородность полимера и ниже его молекулярный вес.

Параметры технологического процесса полимеризации винилхлорида зависят от заданного молекулярного веса полимера. Температура процесса изменяется в интервале 45—75 °С. Этому температурному интервалу соответствует давление паров винилхлорида 6—14 ат. Процесс полимеризации заканчивается, когда давление в автоклаве начинает снижаться. Теплота полимеризации винилхлорида 350 ккал/кг.

При полимеризации винилхлорида в присутствии небольших количеств инициатора молекулярный вес поливинилхлорида, выраженный через константу Фикентчера  $K$  (см. стр. 179) зависит от температуры следующим образом:

Температура, °С . . . . .	72	67	60	54	50
$K$ . . . . .	55	60	65	70	75

С понижением температуры возрастает вязкость, одновременно увеличивается термостабильность полимера.

В большинстве случаев отношение водной фазы к мономеру составляет 1,5 : 1—2 : 1. С увеличением водной фазы облегчается управление процессом. Коэффициент заполнения реактора ~0,9.

Для суспензионной полимеризации винилхлорида применяется обессоленная вода. Кислород должен быть практически удален из сферы реакции, это достигается продувкой полимеризатора азотом и вакуумированием водной фазы до загрузки мономера.

Технологический процесс производства поливинилхлорида суспензионным методом состоит из следующих основных стадий: 1) подготовка сырья (растворение инициаторов и добавок в мономере, вакуумирование водной фазы и др.); 2) загрузка полимеризатора; 3) полимеризация винилхлорида; 4) удаление незаполимеризовавшегося мономера из реакционной массы; 5) усреднение суспензии; 6) выделение полимера из суспензии; 7) промывка; 8) отжим; 9) сушка;

10) просев; 11) измельчение крупной фракции; 12) расфасовка и упаковка готового полимера.

Первые стадии процесса, включая усреднение суспензии, проводятся периодически, остальные — непрерывно.

Вспомогательными процессами в этом производстве являются водоподготовка и очистка сточных вод.

Схема технологического процесса производства поливинилхлорида суспензионным методом изображена на рис. 70.

Все необходимые компоненты загружают в полимеризатор 1, представляющий собой автоклав с рубашкой и мешалкой. Способ и поря-

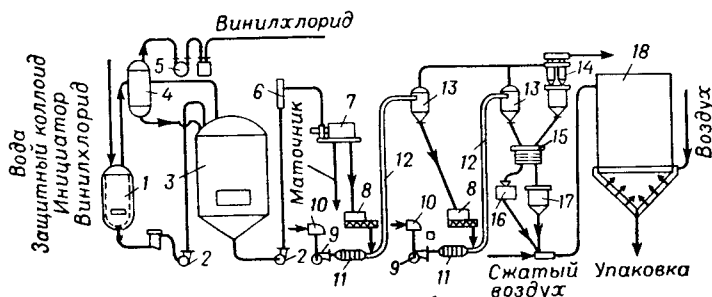


Рис. 70. Схема получения поливинилхлорида суспензионной полимеризацией:

1 — полимеризатор; 2 — насос; 3 — сборник — усреднитель суспензии; 4 — пеноотбойник; 5 — вакуум-насос; 6 — расширитель; 7 — центрифуга; 8 — питатель; 9 — вентилятор; 10 — фильтр воздуха; 11 — калорифер; 12 — труба-сушилка; 13 — бункер-циклон; 14 — хвостовые циклоны; 15 — узел рассева; 16 — мельница для грубой фракции; 17 — бункер; 18 — емкость для хранения сухого поливинилхлорида.

док загрузки должны обеспечить равномерное распределение всех компонентов системы. После загрузки автоклава его подогревают до заданной температуры. Тепло реакции снимается водяным охлаждением. Управление температурным режимом автоматическое. Окончание полимеризации характеризуется падением давления в реакционном аппарате. Незаполимеризовавшийся винилхлорид удаляют из аппарата через пеноотбойник 4 вакуум-насосом 5; дегазацию суспензии ведут при перемешивании, под вакуумом. Остаточный мономер можно удалить из суспензии и продувкой острым паром.

Винилхлорид направляют в газгольдер и после ректификации возвращают в производство. После удаления винилхлорида суспензию перекачивают насосом 2 в сборник-усреднитель 3, при этом она проходит через коркоуловитель, в котором улавливают корки полимера, отделившиеся со стенок аппарата при перемешивании суспензии. В усреднителе загружают суспензии, полученные в результате нескольких операций полимеризации; это повышает однородность готовых партий поливинилхлорида.

Полимер отделяют от водной фазы и промывают на отстойной центрифуге 7 непрерывного действия. Содержание воды после центрифугирования 20—30%. Затем полимер через питатель 8 подают воздухом, нагнетаемым вентилятором 9 и нагретым в калориферах 11,

в сушильный аппарат 12. При сушке в кипящем слое температура воздуха, поступающего в камеру, 115—120 °С, температура в разных точках кипящего слоя 35—65 °С. Высушенный полимер направляют в бункер-циклон 13, оттуда — в узел рассева 15, а просеянный поливинилхлорид — в бункер 17, откуда он подается сжатым воздухом в хранилище 18. Крупная фракция поливинилхлорида из бункера 17 поступает в мельницу 16, а затем направляется в хранилище 18. Готовый порошкообразный поливинилхлорид ссыпается из хранилища 18 в машину для расфасовки и затаривания.

Полимеризатор периодически вскрывают для очистки его внутренней поверхности от корки полимера.

Примерные режимы производства поливинилхлорида разных марок \* приведены ниже:

	ПВХ-С74	ПВХ-С70	ПВХ-С66	ПВХ-С63, ПВХ-С55	ПВХ-С47
Давление, ат . . . . .	5,5—6	5,5—6,2	5,5—6,8	7—8,8	13—14
Температура, °С . . . . .	42—45	42—50	42—52	50—70	85—88
Количество инициатора, % (от веса винилхлорида) . . . . .	0,3—0,35	0,3—0,35	0,3—0,35	0,14—0,19	—
Константа Фикентчера . . . . .	74—76	70—73	66—69	55—65	47—50
Вязкость 1%-ного р-ра в дихлорэтано, спз . . . . .	2,15—2,2	2,0—2,15	1,8—2,0	1,45—1,8	1,28—1,45

Потери винилхлорида составляют 5—7%.

Все сточные воды (обычно до 8 т на 1 т поливинилхлорида) подвергают очистке. Вначале их отстаивают и после отделения осадка пропускают через биологические фильтры.

Процесс полимеризации винилхлорида взрывоопасен, поэтому отделение полимеризации обычно располагают в одном здании, а центрифуги, сушильные аппараты, узел рассева и хранилища — в другом.

Современная схема процесса суспензионной полимеризации проста, но требует очень точной дозировки всех компонентов, их большой чистоты и строгого соблюдения всех параметров процесса.

Оборудование каждой стадии процесса соразмерно по производительности и образует самостоятельный технологический поток; это позволяет одновременно выпускать на разных потоках разные марки поливинилхлорида.

Полимеризатор представляет собой вертикальный автоклав с рубашкой, снабженный перемешивающим устройством. Он рассчитан на работу под давлением 12—16 ат. Используют автоклавы емкостью 10, 14, 20 и 25 м<sup>3</sup>. Отношение высоты аппарата к его диаметру обычно колеблется в пределах 1,5—1,7. Перемешивающее устройство полимеризатора состоит из вращающейся лопастной мешалки специальной конструкции и закрепленных в реакторе

\* Цифровой индекс соответствует значениям константы Фикентчера К.



неподвижных лопастей (волнорезов), которые усиливают перемешивание реакционной смеси. Чтобы уменьшить образование корок на стенках аппарата, его внутренние поверхности полируют; применяют также эмалированные реакторы.

Теплосъем обеспечивается циркуляцией холодной воды, которая приводится в движение при помощи насоса; температура воды регулируется автоматическим устройством.

Для выделения поливинилхлорида из суспензии используют отстойные центрифуги непрерывного действия. В отжатом поливинилхлориде содержится 20—30% воды. Применение фильтрующих центрифуг для выделения полимера из суспензии менее целесообразно, так как фильтровальные полотна не удерживают мелкодисперсных фракций поливинилхлорида.

Сушильные агрегаты используют разных типов: камеры для сушки в кипящем слое, вращающиеся барабанные сушилки и трубы-сушилки, в которых сушка проводится с большой скоростью (время пребывания полимера в этом аппарате измеряется несколькими секундами).

Недостатком суспензионного метода производства поливинилхлорида является то, что система, в которой протекает полимеризация, недостаточно устойчива, поэтому процесс нельзя проводить непрерывным методом.

### Эмульсионный метод

Эмульсионным методом получают марки поливинилхлорида, обладающего хорошими пастообразующими свойствами. Такими свойствами обладает поливинилхлорид с константой Фикентчера не менее 70 и частицами поливинилхлорида сферической формы определенных размеров (средний диаметр 0,1—0,2  $\mu$ ) без очень мелких частиц. Поливинилхлорид с такими свойствами нельзя получить суспензионным методом без дополнительной обработки, поэтому для приготовления паст используется эмульсионный поливинилхлорид.

При полимеризации винилхлорида эмульсионным методом мономер эмульгируют в воде, в результате полимеризации винилхлорида образуются твердые мелкие частицы поливинилхлорида, взвешенные в водной фазе (латекс). Эмульсия винилхлорида в воде, промежуточные частицы и латекс полимера характеризуются высокой устойчивостью.

Поскольку винилхлорид обладает некоторой растворимостью в воде (0,1 *моль/л* при 50° С в присутствии жидкого мономера); процесс полимеризации может начинаться не только в мицеллах, но и в водном растворе мономера. Полимерные радикалы, образующиеся при низкой степени конверсии, выделяются из водного раствора и становятся зародышами дальнейшего процесса полимеризации. Поверхность этих зародышей покрыта защитным слоем эмульгатора. Полимеризация винилхлорида протекает на поверхности этих частиц, при этом они увеличиваются до размеров частиц латекса. Молекулы

винилхлорида поступают на поверхность частиц, в зону полимеризации из водного раствора и эмульгированных капель винилхлорида. Преобладание какого-либо из описанных механизмов над другим, а также кинетика процесса зависят от природы эмульгатора и его концентрации, а также

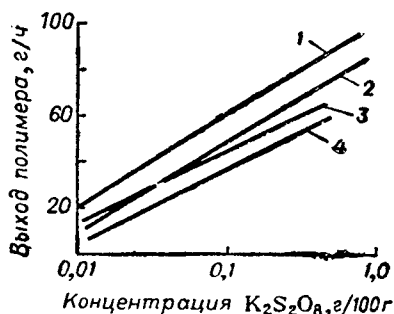


Рис. 71. Изменение скорости полимеризации в зависимости от концентрации инициатора в присутствии «затравки» латекса с различным диаметром полимерных частиц ( $d_{ср}$ ):

1 — 0,015 мк; 2 — 0,028 мк; 3 — 0,106 мк; 4 — 0,307 мк.

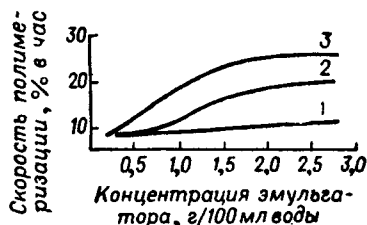


Рис. 72. Кинетика эмульсионной полимеризации винилхлорида в присутствии различных эмульгаторов: 1 — дибутилсульфосукцинат; 2 — дигексилсульфосукцинат; 3 — диамилсульфосукцинат.

от природы инициатора и условий полимеризации. Скорость полимеризации растет до 40% конверсии мономера, затем остается постоянной до 70% конверсии, после чего снижается. Эмульсионная полимеризация протекает с относительно высокой скоростью при низких температурах. На величину скорости полимеризации влияет концентрация инициатора и эмульгатора (рис. 71 и 72). Влияние природы и концентрации эмульгаторов на число латексных частиц показано на рис. 73. Число латексных частиц и их размеры влияют на скорость полимеризации; с уменьшением размеров латексных частиц и, следовательно, увеличением их числа и суммарной поверхности, скорость полимеризации повышается. Регулировать дисперсность латексов поливинилхлорида и получать латексы с большими частицами, до 2 мк, можно путем введения в реакционную среду готового латекса — «затравки», при этом заметно повышается скорость полимеризации. Изменением количества «затравки», ее дисперсности и размеров полимерных частиц в ней, можно получать латексы с заданными размерами частиц полимера. Общее количество эмульгатора, которое нужно ввести, чтобы получить латекс с определенными размерами частиц, можно установить

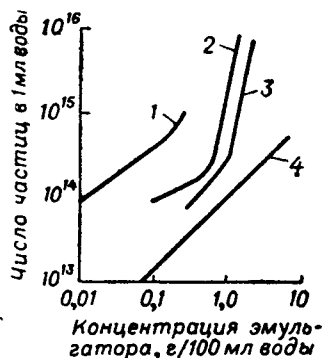


Рис. 73. Изменение числа латексных частиц в зависимости от концентрации эмульгатора:

1 — лаурилсульфат натрия; 2 — дигексилсульфосукцинат натрия; 3 — диамилсульфосукцинат натрия; 4 — дибутилсульфосукцинат натрия.

расчетным путем. Чем меньше размеры частиц латекса, тем большее количество эмульгатора должно содержаться в нем.

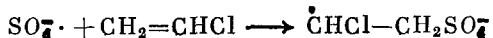
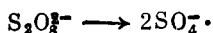
При полимеризации винилхлорида эмульсионным методом отсутствует обратная пропорциональная зависимость между скоростью реакции и молекулярным весом. Молекулярный вес поливинилхлорида слабо зависит от концентрации инициатора, а в большинстве случаев — и от концентрации эмульгаторов.

Эмульгаторами являются главным образом мыла жирных кислот  $C_nH_{2n+1}COOMe$  ( $n = 12-18$ ), натриевые или калиевые соли алкилсульфатов  $C_nH_{2n+1}OSO_3Me$ , например лаурилсульфат натрия, и алкилсульфонаты  $C_nH_{2n+1}SO_3Me$  (преимущественно с  $n = 12-18$ ). Полимеризацию с алкилсульфатами проводят в кислой среде, с солями алкилсульфонатов — в нейтральной или слабощелочной среде при концентрации эмульгатора в пределах от 1,5 до 3%, при этом получают устойчивые латексы с содержанием поливинилхлорида до 50%.

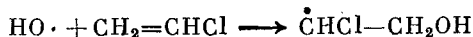
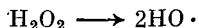
Эмульгаторы полностью или частично остаются в полимере и ухудшают некоторые его свойства. При эмульсионной полимеризации стремятся пользоваться такими эмульгаторами, которые легко отмываются или не оказывают отрицательного влияния на поливинилхлорид. Часто применяют смеси двух эмульгаторов, один из которых растворим в мономере (высокомолекулярные спирты — октадециловый и цетиловый), неполные эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов (глицеринмоностеарат и др.), вторым является какой-либо из образующих активные анионы — мыла, алкилсульфаты, алкилсульфонаты или другие. Применение смеси эмульгаторов позволяет регулировать свойства поливинилхлорида, в частности размеры латексных частиц.

Инициаторами эмульсионной полимеризации винилхлорида обычно служат неорганические перекиси, иногда применяются водорастворимые окислительно-восстановительные системы.

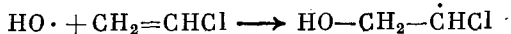
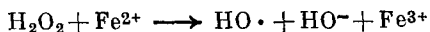
Наиболее широко применяются персульфаты калия и аммония; действие этих инициаторов может быть выражено схемой:



При применении перекиси водорода иницирование происходит по следующей схеме:



В качестве иницирующей окислительно-восстановительной системы может быть применена перекись водорода — сульфат железа (II), при этом иницирование протекает по следующей схеме:



На активность инициаторов при эмульсионной полимеризации винилхлорида существенное влияние оказывает рН водной фазы. Регуляторами рН могут служить буферные соли — фосфаты, карбонаты и др. Регуляторы рН используются в концентрации от 0,25 до 2%.

Производство поливинилхлорида эмульсионной полимеризацией может быть организовано непрерывным и периодическим методами. При периодическом методе легче регулируются условия полимеризации, поэтому поливинилхлорид обладает более стабильными свойствами, чем полученный непрерывным методом, но непрерывный метод более экономичен. Отношение винилхлорида к водной фазе колеблется в пределах от 1 : 1 до 1 : 2. Величина этого отношения зависит от природы эмульгатора, добавок, заданных свойств поливинилхлорида и аппаратного оформления процесса. При полимеризации винилхлорида в присутствии алкилсульфоновых кислот в количестве 3,6% от веса мономера устойчивый латекс получают при отношении винилхлорида к водной фазе 1 : 1,2.

Конверсия винилхлорида обычно составляет 90—95%.

Молекулярный вес поливинилхлорида, характеризуемый константой Фикентчера, находится в прямой зависимости от температуры (рис. 74), поэтому изменением температуры процесса регулируют молекулярный вес поливинилхлорида. Дисперсность латексов в большой степени зависит от метода производства, при непрерывном методе размеры частиц поливинилхлорида колеблются в широком интервале, при периодическом методе могут быть получены латексы и с разными размерами частиц, и однородные. После окончания процесса полимеризации поливинилхлорид обычно не выделяют из латекса коагуляцией. Воду удаляют испарением в процессе сушки полимера, поэтому готовый поливинилхлорид содержит в качестве примесей все компоненты реакционной массы — эмульгаторы, соединения, образовавшиеся из инициаторов, регуляторы рН и т. п.

Примеси, содержащиеся в эмульсионном поливинилхлориде, как уже указывалось ранее, ухудшают свойства поливинилхлорида, главным образом диэлектрические. Перед высушиванием латексов в них вводят соли, например, соду (0,3—0,4% от веса поливинилхлорида) или двузамещенный фосфорнокислый натрий, предотвращающие выделение хлористого водорода из поливинилхлорида.

Основные стадии непрерывного процесса: 1) подготовка сырья (приготовление водной фазы и раствора инициатора); 2) полимеризация винилхлорида; 3) удаление непрореагировавшего винилхлорида из реакционной массы; 4) стабилизация латекса; 5) выделение поливинилхлорида из латекса высушиванием.

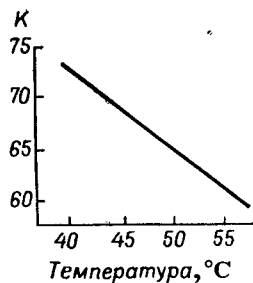


Рис. 74. Зависимость константы Фикентчера (K) поливинилхлорида от температуры полимеризации.

Вспомогательным процессом производства является водоподготовка (обессоливание).

Технологическая схема производства поливинилхлорида непрерывным эмульсионным методом изображена на рис. 75. Концентрированный раствор эмульгатора в воде готовят в аппарате с мешалкой 1. Полное растворение происходит при 50—60 °С примерно через 5 ч. В раствор добавляют фосфорную кислоту и едкий натр, образующие буферную соль — регулятор pH среды. Приготовленный раствор фильтруют в фильтр-прессе 3 и подают в сборник эмульсионной воды 4, в котором концентрированный раствор эмульгатора раз-

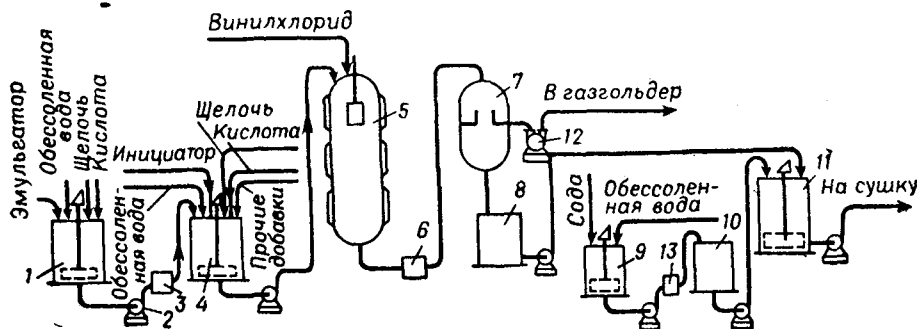


Рис. 75. Схема получения эмульсионного поливинилхлорида непрерывным методом:

1 — аппарат для растворения эмульгатора; 2 — насос; 3, 13 — фильтр; 4 — сборник эмульсионной воды; 5 — полимеризатор; 6 — фильтр для латекса; 7 — дегазатор латекса; 8 — сборник латекса; 9 — растворитель соды; 10 — сборник раствора соды; 11 — емкость для стабилизации латекса; 12 — вакуум-насос.

бавляют до заданной концентрации ( $\sim 3\%$ ), в этот аппарат вводят инициатор, например, 0,14—0,15% перекиси водорода и дополнительно едкий натр и фосфорную кислоту. Приготовленная водная фаза непрерывно подается под давлением 10—11 ат в полимеризатор 5, в него также непрерывно через счетчик поступает подогретый до 10 °С жидкий винилхлорид под давлением 10—11 ат. Полимеризация винилхлорида протекает в двух последовательно установленных реакторах, при этом конверсия достигает примерно 92%.

Латекс, содержащий  $\sim 42\%$  поливинилхлорида, выгружают из реактора и фильтруют на фильтре 6. С помощью дроссельного вентиля давление снижают до 1,6 ат (изб.) и направляют латекс в дегазационный аппарат 7, в котором под вакуумом удаляют непрореагировавший винилхлорид (после ректификации его возвращают в производство). Из аппарата 7 латекс стекает в сборник 8 и оттуда перекачивается насосом в емкость 11 для стабилизации раствором соды. Раствор соды приготавливают в аппарате 9 и перекачивают в сборник 10, откуда он и поступает в емкость 11. Стабилизированный латекс направляют на сушку. Готовый продукт расфасовывают и упаковывают на специальной машине.

Выделение винилхлорида из латекса коагуляцией — многостадийный, неэкономичный процесс, поэтому им избегают пользоваться и поливинилхлорид выделяют из латекса, как правило, сушкой.

Поливинилхлорид выпускают разных марок, отличающихся в основном молекулярным весом.

Непрерывная загрузка винилхлорида и водной фазы в реактор и температурный режим процесса регулируются автоматически. Регулирование узла регенерации винилхлорида также автоматизировано.

**Р е а к т о р** для непрерывной полимеризации представляет собой вертикальный цилиндрический автоклав с мешалкой и рубашкой, изготовленный из стали специальных марок или покрытый эмалью; емкость автоклава от 12 до 28 м<sup>3</sup>; рассчитан на работу под избыточным давлением до 12 ат. Реактор укомплектован циркуляционной системой для подачи в рубашку воды с заданной температурой.

**Д е г а з а т о р** — аппарат для выделения винилхлорида из латекса — представляет собой эмалированный аппарат емкостью 15 м<sup>3</sup>. Он разделен на две половины вогнутым днищем, верхняя часть соединяется с нижней при помощи калача. В верхней части аппарата расположена спираль и над ней тарелка, которая распределяет поступающий латекс по спирали. Аппарат работает под вакуумом (остаточное давление 550—600 мм рт. ст.), поэтому из латекса, стекающего по спирали сверху вниз, выделяется винилхлорид.

**С у ш и л ь н ы й а г р е г а т** осуществляет сушку распыленного до мельчайших капель латекса горячим воздухом непрерывно. В разных типах аппаратов распыление латекса проводится разными способами: механическим, пневматическим или при помощи вращающихся дисков. Капли распыленного латекса и горячий воздух с температурой 150—190 °С поступают в сушильную камеру, где благодаря тесному контакту мельчайших капель латекса с горячим воздухом испарение воды происходит очень быстро и время пребывания полимера в сушилке исчисляется несколькими минутами, полимер нагревается при этом не более чем до 70 °С. Температура воздуха на выходе из сушилки 50—110 °С.

**П о л о ж и т е л ь н ы е о с о б е н н о с т и э м у л ь с и о н н о й п о л и м е р и з а ц и и:** возможность организации производства непрерывным методом, более широкие возможности регулирования скорости полимеризации и свойств полимера по сравнению с другими методами производства. Основным недостатком эмульсионного метода производства является высокое содержание примесей в полимере, в частности эмульгатора, содержание которого достигает 3%. Эти примеси повышают влагопоглощение полимера, ухудшают его изоляционные свойства, уменьшают прозрачность изделий и ускоряют разложение полимера. Изделия из эмульсионного поливинилхлорида поглощают 5% влаги, а из суспензионного, в этих же условиях, не более 0,5%.

Пониженное качество эмульсионного поливинилхлорида ограничивает области его применения.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Винилхлорид с воздухом образует взрывчатые смеси с пределами взрываемости 3,65—26,6 объемн. %. Винилхлорид токсичен, его предельно допустимая концентрация в воздухе 30 мг/м<sup>3</sup>.

Дихлорэтан сильный наркотик, известны случаи отравления жидким дихлорэтаном или его парами со смертельным исходом. Одно из основных требований безопасности при работе с дихлорэтаном — тщательная герметизация оборудования. Предельно допустимая концентрация дихлорэтана в воздухе 10 мг/м<sup>3</sup>.

Поливинилхлорид не обладает заметной токсичностью, но при вдыхании вызывает раздражение дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация пыли поливинилхлорида в рабочих помещениях 6 мг/м<sup>3</sup>. Осевшая пыль пожароопасна, температура вспышки аэрозвеси 624 °С, самовоспламенения — 1100 °С.

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Теоретическое содержание хлора в поливинилхлориде  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$  составляет 56,8%, в промышленных образцах поливинилхлорида всегда содержится несколько меньшее количество хлора.

В молекулах поливинилхлорида, полученных радикальной полимеризацией, звенья мономера соединены между собой преимущественно по типу «голова к хвосту».

В поливинилхлориде, синтезируемом радикальной полимеризацией, содержится небольшое количество боковых цепей; так, в полимере, полученном в присутствии органических перекисей и динитрила азодиизомаляной кислоты, содержится от 8 до 14 разветвленных на 1000 атомов С.

Степень разветвленности оказывает существенное влияние на термостабильность поливинилхлорида; с увеличением степени разветвленности термостабильность падает.

В поливинилхлориде содержатся звенья с двойными связями (главным образом, на концах макромолекул), могут содержаться остатки инициаторов (они оказывают отрицательное влияние на термо- и светостабильность полимера). В состав полимерной цепи могут также входить остатки эмульгаторов и стабилизаторов.

В поливинилхлориде имеются аморфная и кристаллическая фазы. Весовая доля кристаллической фазы относительно мала даже в упорядоченных образцах. Степень кристалличности промышленных образцов находится в пределах 0—10%.

Молекулярный вес. Величиной молекулярного веса поливинилхлорида определяются в значительной мере физико-механические свойства материалов, скорость взаимодействия с пластификаторами, текучесть расплава и многие другие свойства.

В промышленной практике используют характеристику, основанную на определении вязкости разбавленного (0,5—1%) раствора.

В большинстве стран такой характеристикой является константа Фикентчера  $K$ , которую можно найти из уравнения:

$$\lg \eta_{\text{отн}} = \frac{75k^2c}{1+1.5c} + kc$$

где  $\eta_{\text{отн}}$  — относительная вязкость раствора, равная  $\frac{\eta_{\text{раствора}}}{\eta_{\text{растворителя}}}$ ;  $c$  — концентрация, г/100 мл.

При умножении коэффициента  $k$  на 1000 получают значение константы Фикентчера  $K$ . Эта величина зависит от природы растворителя; так, при определении константы Фикентчера в дихлорэтано ее значение на 4 единицы меньше, чем в гексаноне.

Зависимость между константой Фикентчера и среднечисленным молекулярным весом поливинилхлорида приведена ниже:

Относительная вязкость (1%-ного раствора в циклогексаноне) . . .	1.80	1.98	2.20	2.44	2.70
Константа Фикентчера $K$ (1%-ного раствора в циклогексаноне) . . .	55	60	65	70	75
Среднечисловой моле- кулярный вес . . . .	50 000	65 000	80 000	90 000	100 000

Свойства поливинилхлорида зависят не только от среднего молекулярного веса, но и от его полидисперсности. Низкомолекулярные фракции облегчают переработку поливинилхлорида, одновременно они уменьшают его термостабильность и ухудшают эластичность. Условно содержание низкомолекулярных фракций может быть определено величиной растворимости поливинилхлорида в ацетоне. Количественная зависимость между свойствами поливинилхлорида и его полидисперсностью не установлена.

ПВХ обладает высокой механической прочностью и небольшим относительным удлинением при растяжении.

**Р а с т в о р и м о с т ь.** Поливинилхлорид обладает ограниченной растворимостью. В некоторых кетонах (циклогексаноне, циклопентаноне, метилэтилкетоне и др.) можно получить растворы, концентрация которых не превышает 10%. Ограниченно растворяется поливинилхлорид в дихлорэтано, хлорбензоле, диоксане, тетрагидрофуране и некоторых других растворителях.

**С т а б и л ь н о с т ь.** При действии на поливинилхлорид тепла, света и других видов энергии он разлагается. При 200° С глубокое разложение происходит менее чем за 5 мин. Основные реакции, протекающие при нагревании: дегидрохлорирование (отщепление хлористого водорода), окисление, деструкция цепей и «сшивка» макромолекул. Все перечисленные процессы могут протекать одновременно. Дегидрохлорирование ускоряется в присутствии кислорода и сопровождается окрашиванием полимера. Разложение поливинилхлорида является, по-видимому, автокаталитическим процессом.



При действии света на поливинилхлорид, так же как и при действии тепла, основными направлениями распада являются дегидрохлорирование, окисление, деструкция макромолекул и структурирование. В присутствии кислорода интенсивно протекают реакции деструкции, сопровождающиеся уменьшением молекулярного веса полимера. Аналогично протекает разложение под действием ионизирующих излучений.

При значительных механических воздействиях в макромолекулах поливинилхлорида разрушаются связи  $C-C$ . Это разложение поливинилхлорида тоже сопровождается дегидрохлорированием, окислением, деструкцией и структурированием. В результате разложения поливинилхлорида образуется нерастворимый хрупкий продукт.

Неустойчивыми в цепях поливинилхлорида являются третичные и четвертичные атомы углерода, атомы хлора, связанные с третичными атомами углерода, концевые ненасыщенные группы, кислородсодержащие группы, хлораллильные группы, трихлорэтиленовые группы и атомы хлора в звеньях, которые присоединены по типу «голова к голове».

Стабильность поливинилхлорида тем выше, чем меньше в нем неустойчивых групп и синдиотактических структур. При отсутствии неустойчивых структур стабильность увеличивается с увеличением степени кристалличности поливинилхлорида.

Стабильность пластических масс на основе поливинилхлорида может быть увеличена не только повышением стабильности полимера, но и введением стабилизаторов, препятствующих развитию реакций дегидрохлорирования, окисления, деструкции и образования пространственных структур.

**Морфологические и физические свойства.** Поливинилхлорид получают в виде порошка. Размеры частиц, однородность размеров, строение, пористость, состояние поверхности частиц и сыпучесть порошка оказывают очень большое влияние на процессы переработки поливинилхлорида в пластические массы и изделия и качество пластмасс и изделий.

Микроскопические исследования показывают, что частицы суспензионного поливинилхлорида могут быть монолитными, прозрачными и пористыми, непрозрачными. В зависимости от характера преобладающих частиц поливинилхлорид можно разделить на три типа: 1) монолитный с преобладанием прозрачных частиц, 2) пористый с преобладанием непрозрачных частиц и 3) морфологически неоднородный тип, в котором отсутствует преобладание какого-либо одного вида частиц.

Морфологическая однородность частиц имеет большое значение при переработке поливинилхлорида в пластифицированные материалы, так как монолитные частицы набухают медленнее, чем пористые, поэтому из морфологически неоднородного поливинилхлорида часто получают неоднородные материалы, содержащие включения прозрачных непластифицированных частиц поливинилхлорида.

Эти частицы очень хорошо видны в окрашенной сажей пленке в проходящем свете, потому что они не окрашены и прозрачны.

Строение частиц поливинилхлорида — степень пористости и характер пор (сквозные или замкнутые) — можно охарактеризовать плотностью, определяемой пикнометрическим методом. Поливинилхлорид, состоящий из частиц с крупными сквозными порами, характеризуется высокой плотностью, присутствие частиц с мелкими тупиковыми и замкнутыми порами снижает плотность порошка.

Распределение частиц по размерам — гранулометрический состав порошкообразного поливинилхлорида — влияет на продолжительность процессов переработки и однородность получаемых пластиков, поэтому гранулометрический состав порошкообразного поливинилхлорида является существенной характеристикой полимера, его определяют рассевом порошка на наборе сит.

От насыпной плотности поливинилхлорида и пористости его частиц зависит способность адсорбировать пластификаторы на холоду без набухания (жидкоемкость или пластификатороемкость). Это свойство порошка имеет большое значение при переработке поливинилхлорида с пластификаторами. Адсорбционная способность поливинилхлоридных порошков определяется количественно, например путем титрования поливинилхлоридных порошков пластификатором до момента, когда прекратится его впитывание.

В СССР выпускают суспензионный и эмульсионный поливинилхлорид, каждый нескольких марок. Вязкость разных марок суспензионного поливинилхлорида, характеризуемая константой Фикентчера, находится в пределах от 47 до 76, а эмульсионного поливинилхлорида от 45 до 75 и более.

О применении поливинилхлорида см. в гл. 18.

## СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛХЛОРИДА

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом выпускают с разным содержанием винилацетата, обычно от 5 до 15%, лишь в отдельных случаях оно достигает 40%. С увеличением содержания звеньев винилацетата улучшается растворимость и совместимость сополимера с пластификаторами и другими полимерами, одновременно уменьшаются водостойкость, жесткость, твердость и температура размягчения. Одной из областей, в которой применяются эти сополимеры (содержащие 13—14% звеньев винилацетата) является производство грампластинок.

Ценными свойствами обладают сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом ( $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ). Сополимеры, содержащие 40—60% винилиденхлорида, характеризуются самыми большими значениями относительного удлинения и растворимости в ацетоне и наименьшими значениями прочности при растяжении и температуры перехода в вязкотекучее состояние. Сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом отличаются хорошей химической стойкостью, поэтому их применяют для изготовления химически стойких лакокрасочных

материалов (лаки, эмали, грунты). Из этих сополимеров могут быть изготовлены волокна и пленки. Сополимеры винилхлорида и метилакрилата нашли применение для производства прозрачных листовых материалов (винипроз), используемых в картографической промышленности.

## ПРОИЗВОДСТВО ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Пластические массы на основе поливинилхлорида представляют собой композиции, состоящие из поливинилхлорида с другими ингредиентами разного назначения: стабилизаторами, пластификаторами, наполнителями, пигментами, смазками и др.

Стабилизаторами поливинилхлорида служат вещества, препятствующие развитию реакции дегидрохлорирования, окисления, деструкции и структурирования.

Универсальных стабилизаторов со всеми перечисленными функциями нет, поэтому, в зависимости от требований, предъявляемых к поливинилхлоридным пластикам, применяются разные комбинации стабилизаторов. В ряде случаев при применении комбинации двух или нескольких стабилизаторов усиливается стабилизирующее действие каждого отдельно взятого стабилизатора. Эффект взаимного усиления стабилизирующего действия называется *синергизмом*.

Для стабилизации поливинилхлорида можно использовать соединения, являющиеся акцепторами хлористого водорода; в технике применяют главным образом свинцовые соли (часто основные), кальциевые, бариевые, кадмиевые соли стеариновой, лауриновой, фосфорной, кремневой и других кислот, которые при взаимодействии с хлористым водородом образуют хлориды. Роль акцепторов хлористого водорода могут выполнять органические основания, например производные мочевины, меламин, а также эпоксисоединения.

Эффективными стабилизаторами, позволяющими получать светлоокрашенные материалы, являются некоторые оловоорганические соединения.

Кроме акцепторов хлористого водорода применяют стабилизаторы, которые выполняют другие функции: антиоксиданты, светопоглотители, комплексообразователи и др. В качестве антиоксидантов можно использовать производные фенола, алкил- и арилфосфиты, которые, по-видимому, одновременно служат комплексообразователями. Комплексообразователи превращают металлсодержащие примеси, ускоряющие процесс расщепления поливинилхлорида, в безвредные соединения и делают металлсодержащие стабилизаторы более эффективными.

Светостабилизаторами поливинилхлорида являются производные *о*-оксибензофенона, салол и др.

Наиболее широко используемые стабилизаторы можно объединить в четыре группы:

1) органические и неорганические соли свинца, бария, кадмия, кальция и других металлов;

2) композиции на основе солей этих металлов с добавлением алкил-, арилфосфитов и эпоксисоединений;

3) оловосодержащие соединения;

4) светостабилизаторы.

Типичные стабилизаторы для материалов на основе поливинилхлорида приведены ниже:

непластифицированный поливинилхлорид — металлосодержащие соединения (соединения свинца и др.);

непластифицированный поливинилхлорид бесцветный или светлоокрашенный — оловоорганические соединения;

пластики для электроизоляционных целей — свинцовые стабилизаторы;

пластики светостойкие — смеси солей бария и кальция с эпоксисоединениями и арилфосфитами; возможно использование светопоглотителей — производных 2-оксибензофенона.

Пластификация поливинилхлорида смещает температуры текучести и стеклования в область более низких температур, делает его более мягким, повышает морозостойкость, изменяет механические и некоторые другие свойства поливинилхлорида.

При введении небольших количеств пластификаторов поливинилхлорид становится более жестким и упругим. Существенные изменения свойств поливинилхлорида в указанных направлениях происходят при концентрации пластификаторов выше

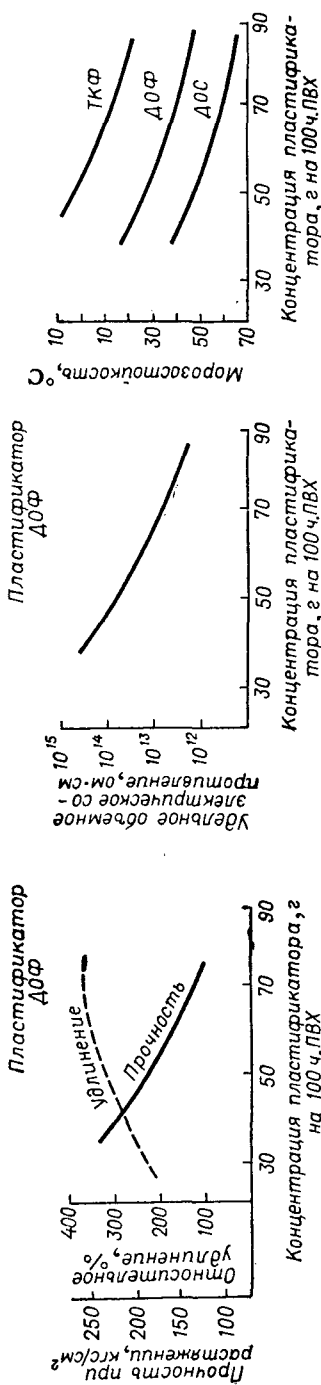


Рис. 76. Влияние содержания пластификатора на механические и электрические свойства поливинилхлорида: ДОФ — диоктилфталат; ТКФ — трикрезилфосфат; ДОС — диоктилсебацинат.

10—20%. Влияние концентрации пластификаторов на свойства пластифицированных поливинилхлоридов представлено на рис. 76.

Хорошие пластификаторы поливинилхлорида — низкомолекулярные вещества, близкие по полярности к поливинилхлориду. Пластификаторы обладают разной совместимостью с поливинилхлоридом. В пластификаторах, обладающих сродством к поливинилхлориду, полимер набухает, при этом образуется совмещенная система. В пластификаторах, не обладающих сродством к поливинилхлориду, набухания не происходит, образуется неустойчивая система; материал становится мутным, на его поверхности появляются капли или кристаллы пластификаторов. В ряде случаев применяют смесь нескольких пластификаторов. В этом случае можно использовать и пластификаторы с плохой совместимостью, которые в присутствии хорошо совместимых пластификаторов образуют устойчивые системы с заданными свойствами.

Пластификаторы должны быть малолетучими, неокрашенными, без запаха, невоспламеняющимися при температурах переработки, нетоксичными, стойкими к действию тепла и ряда химических агентов.

Для пластификации поливинилхлорида широко используют следующие соединения:

**ф т а л а т ы** — эфиры о-фталевой кислоты — диоктилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, фталевый эфир смеси спиртов  $C_7$  —  $C_9$ , ограниченно используется дибутилфталат (из-за высокой летучести);

**ф о с ф а т ы** — эфиры фосфорной кислоты, они придают полимерам огнестойкость, а некоторые — хорошую морозостойкость;

**с е б а ц и н а т ы** и **а д и п и н а т ы** — эфиры себациновой и адипиновой кислот, повышают морозостойкость поливинилхлорида;

**э п о к с и д и р о в а н н ы е** **п л а с т и ф и к а т о р ы** — эпоксидированные природные масла и эпоксидированные сложные эфиры ненасыщенных кислот, одновременно они являются стабилизаторами;

**п о л и э ф и р н ы е** **п л а с т и ф и к а т о р ы** — низкомолекулярные (молекулярный вес до 2000) сложные гетероцепные полиэфиры; они термостабильны, нелетучи и нерастворимы в бензине и маслах.

Для пластификации поливинилхлорида можно использовать некоторые полимеры, совместимые с ним. Такими полимерами являются акрилонитрильные каучуки, например СКН-26, и хлорированный полиэтилен, содержащий до 50% хлора. Композиции поливинилхлорида с названными полимерами отличаются высокой ударной прочностью, поэтому они нашли применение для производства некоторых сортов труб, отличающихся от изделий из непластифицированного поливинилхлорида высокой ударной прочностью. Эти материалы обладают хорошей устойчивостью к растворителям, маслам, жирам и ряду агрессивных сред.

В качестве наполнителей применяют неорганические

материалы, например сернокислый барий, тальк, каолин и др. В значительных количествах наполнители вводят в материалы для покрытия полов — линолеум и плитки; содержание наполнителей в этих материалах достигает 800 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. Эти материалы отличаются высокой стойкостью к истиранию. При введении наполнителей в количестве до 40 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера не происходит значительного изменения свойств материалов.

Для окрашивания поливинилхлоридных материалов применяют органические и неорганические пигменты. Из числа органических пигментов часто применяют фталоцианиновые, окрашивающие материалы в синий и зеленый цвета. В качестве неорганических пигментов применяются преимущественно производные кадмия, стронция, железа и других металлов, окрашивающие материалы в красный, желтый и оранжевый цвета. Наибольшее применение имеют двуокись титана, желтый крон, желтая и красная окись железа и др.

### ПРОИЗВОДСТВО НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (ВИНИПЛАСТА)

В состав винипласта кроме ПВХ входят стабилизаторы и смазки (в качестве смазок применяют стеарин, масла, воска и др.).

Основные стадии производства винипласта: 1) сухое смешение всех компонентов в соответствии с рецептурой; 2) термическая пластикация сухой смеси при нагревании под давлением; 3) формование массы в изделие заданной формы.

Винипласт обычно выпускают в форме пленок, листов, плит, труб и стержней.

Производство пленок и листов. Для производства винипластовых пленок, листов и плит применяют композицию, например, следующего состава (вес. ч.):

Поливинилхлорид . . . . .	100
Стабилизатор (меламин) . . .	2
Трансформаторное масло . . .	2
Стеарин . . . . .	1

Основные стадии производства винипласта пленочного и листового (толщиной не более 10 мм) на червячных прессах:

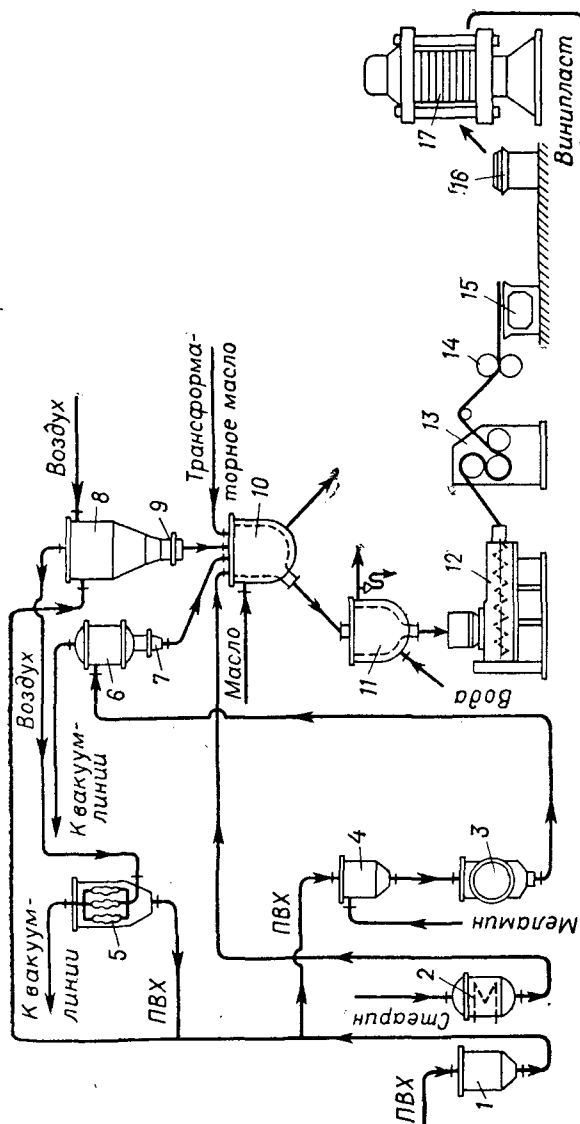
подготовка сырья, смешение компонентов, пластикация и выдавливание на червячных прессах через шелевую головку (при температуре головки ~ 200 °С). Более толстые листы получают прессованием набора пленок на гидравлических этажных прессах.

Технологическая схема производства листов изображена на рис. 77.

Поливинилхлорид из емкости 1 направляют через бункер-циклон 8 и барабанный питатель 9 в двухстадийный турбоскоростной (вихревой) смеситель, состоящий из обогреваемого аппарата 10 и охлаждаемого 11.

Рис. 77. Схема процесса производства листового винипласта:

- 1 — емкость для хранения поливинилхлорида;
- 2 — плавитель стеарина;
- 3 — шаровая мельница;
- 4, 8 — бункер-циклон;
- 5 — рукавный фильтр;
- 6 — вакуум-приемник;
- 7 — тарельчатый питатель;
- 9 — барабанный питатель;
- 10 — турбосмеситель;
- 11 — турбосмеситель горячей смеси;
- 12 — двухчервячный пресс (экструдер);
- 13 — каландр;
- 14 — тянущие валки;
- 15 — резательный станок;
- 16 — укладчик;
- 17 — гидравлический пресс.



Поливинилхлорид, увлеченный воздушным потоком из бункера-циклона 8, отделяют в рукавном фильтре 5 и возвращают в общий трубопровод поливинилхлорида. Стабилизатор, например меламин, подают в бункер-циклон 4 и оттуда — в шаровую мельницу 3, в которой его измельчают и перемешивают с поливинилхлоридом, при этом получают концентрат стабилизатора. Концентрат из мельницы 3 подают в вакуум-приемник 6, откуда тарельчатым питателем 7 загружают в обогреваемый смеситель 10, туда же загружают стеарин из плавителя 2 и трансформаторное масло. После завершения цикла в смесителе 10 смесь выгружают в охлаждаемый смеситель 11, а оттуда — в бункер вибропитателя червячного пресса 12. Полотно винипласта, выдавленное через щелевую головку червячного пресса, поступает на каландр 13, а затем тянущими валками 14 направляется в станок 15, на котором дисковыми ножами обрезаются кромки, а гильотинным ножом полотно разрезается поперек. Нарезанные листы направляют транспортером на укладчик 16.

Для получения более толстых листов набирают пакеты из винипластовой пленки и прессуют их на гидравлическом прессе 17. Существует схема про-

цесса, в которой стадия пластикации осуществляется не в червячном прессе, а на вальцах.

При формировании пленки на каландре происходит ориентация макромолекул поливинилхлорида, поэтому механические свойства пленки различны в продольном и поперечном направлениях; относительное удлинение пленки в продольном направлении составляет 140—150%, а в поперечном — 35—75%. Ориентация при каландровании происходит при переработке всех полимеров, это явление получило название *каландрового эффекта*. Винипластовую пленку выпускают толщиной от 0,35 до 0,9 мм, ширина ее зависит от ширины валков каландра, длина ее предусмотрена в пределах от 1 до 20 м.

Предел прочности винипластовой пленки должен быть не меньше 400 кгс/см<sup>2</sup>, относительное удлинение при разрыве — не менее 10%, усадка при 180 °С по длине 28—35%, по ширине 11—13%.

Размеры листов и плит, полученных прессованием, колеблются в следующих пределах: длина 1300—1500 мм, ширина 500—650 мм, толщина от 2 до 20 мм; размеры листов, полученных на червячных прессах: длина 1400—1800 мм, ширина 500—800 мм, толщина от 2 до 5 мм.

**Производство труб.** Для производства труб используют композиции следующего состава (вес. ч.):

Поливинилхлорид . . . . .	100
Стабилизаторы . . . . .	2,5—5
Смазка . . . . .	1,5—4

Производство труб осуществляется по той же технологической схеме, что и пленок и тонких листов, только червячные прессы оснащают трубными головками и специальными приемными устройствами. Отличительной конструктивной особенностью головок, используемых при переработке поливинилхлоридных композиций, является отсутствие зон, в которых материал может застаиваться, так как поливинилхлорид обладает высокой термочувствительностью и в застойных зонах могут возникнуть очаги разложения поливинилхлоридной композиции.

По существующему сортаменту трубы выпускают с условным проходом от 6 до 150 мм; освоен выпуск труб с условным проходом до 400 мм. По толщине стенок различают три типа напорных труб: для работы под давлением 2,5; 6 и 10 кгс/см<sup>2</sup>. Вследствие ползучести винипласта при расчете толщины стенок допустимое напряжение принимают равным 60 кгс/см<sup>2</sup> (предел длительной прочности).

### СВОЙСТВА ВИНИПЛАСТА

Винипласт обладает ползучестью, поэтому при расчетах конструкций из винипласта предел прочности при растяжении принимают равным 60 кгс/см<sup>2</sup> (предел длительной прочности). Механические свойства в значительной степени зависят от температуры. Листы и плиты из винипласта имеют значительные внутренние



напряжения, причем они распределены неравномерно, и в отдельных участках локализуются внутренние напряжения, приближающиеся к пределу прочности при растяжении. Значительные внутренние напряжения сосредоточены в зонах, прилегающих к сварным швам. В силу указанных причин изделия из листового винипласта не могут работать под давлением.

**Теплофизические свойства.** Теплостойкость винипласта по Мартенсу. 65—70 °С, температура хрупкости (морозостойкость) —10 °С.

**Электрические свойства** винипласта приведены ниже:

Диэлектрическая проницаемость . . . . .	3,2—4
Тангенс угла диэлектрических потерь . .	0,01—0,05
Удельное объемное сопротивление, ом·см	10 <sup>14</sup> —10 <sup>15</sup>
Удельное поверхностное сопротивление, ом . . . . .	10 <sup>12</sup> —10 <sup>14</sup>
Электрическая прочность (при 20 °С), кв/мм . . . . .	15—35

В пределах от 20 до 80 °С диэлектрические свойства практически не изменяются.

**Химическая стойкость.** Винипласт стоек к действию большого числа водных растворов кислот, щелочей и солей, а также большого числа агрессивных газов. Химическая стойкость зависит от концентрации растворов и температуры среды. Как правило, химическая стойкость винипласта в растворах средних концентраций выше, чем в низко- и высококонцентрированных. С повышением температуры среды химическая стойкость винипласта падает. Винипласт стоек к ряду органических жидкостей, например спиртам, алифатическим углеводородам, жирам и маслам.

## ПРИМЕНЕНИЕ ВИНИПЛАСТА

Изделия из винипласта могут эксплуатироваться в интервале температур от —10 до +60 °С. Однако в связи с тем, что при температурах ниже комнатной винипласт становится сравнительно хрупким, а при температурах выше комнатной проявляется склонность изделий из листового винипласта изменять свою форму под нагрузкой, изделия из винипласта часто устанавливают в металлические каркасы или ограждают металлическими или деревянными защитными кожухами.

Из винипластовых труб монтируют разнообразные системы трубопроводов. Для монтажа этих систем кроме труб нужны детали и изделия из поливинилхлорида: запорная арматура, фасонные части и соединительные детали.

Детали трубопроводов (отводы, отступы, калачи и т. п.) обычно изготавливают путем изгиба нагретых труб с помощью шаблонов; если невозможно изготовить эти детали гнутьем (например, из труб диаметром более 100 мм), их изготавливают сваркой отрезков труб.

Совершенным способом изготовления деталей (тройники и др.) из поливинилхлорида, в том числе и деталей запорной арматуры, является литье под давлением.

Из винипластовых листов изготавливают вентиляционные системы, гальванические ванны, емкости для агрессивных жидкостей и др.

Винипласт легко обрабатывается на обычных металлообрабатывающих станках, поэтому небольшое количество деталей изготавливается механической обработкой винипластовых заготовок.

Изделия из винипластовой пленки изготавливают штампованием или пневмо- и вакуум-формованием.

### ПРОИЗВОДСТВО ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (ПЛАСТИКАТА)

Изменением состава пластифицированных поливинилхлоридов можно получить обширную гамму материалов с разными свойствами. В зависимости от рода применяемых пластификаторов можно получить пластикаты, различающиеся диэлектрическими свойствами, морозостойкостью, горючестью и некоторыми другими показателями.

Примерные рецептуры некоторых типов пластикатов приведены ниже (в вес. ч.):

	Морозостой- кий	Кабельный	Огнестойкий	Прозрачный	Общего назначения
Поливинилхлорид . . . . .	100	100	100	100	100
Диоктилфталат . . . . .	36	50	33	24	56
Дибутилсебацат . . . . .	18	—	—	—	—
Дибутилфталат . . . . .	—	—	—	24	—
Трикрезилфосфат . . . . .	—	—	22	—	—
Парафин . . . . .	—	1	—	—	—
Стеарат свинца . . . . .	4	—	4	—	—
Основной карбонат свинца . . . . .	—	8	—	—	8
Стеарат кальция . . . . .	—	—	—	—	1
Мел . . . . .	—	—	—	—	1
Стеарат кадмия . . . . .	—	—	—	1	—
Дибутилдифталат олова . . . . .	—	—	—	1	—
Трехокись сурьмы . . . . .	—	—	4	—	—

Пластикаты выпускают в виде пленок, листов и рулонных материалов (в том числе и на тканевой основе), профильных изделий, труб и гранул, перерабатываемых в разные изделия (кабельная изоляция и др.).

Основные стадии производства всех разновидностей изделий из пластика, кроме игрушек и некоторых сортов материалов на тканевой основе: 1) подготовка сырья, 2) смешение, пластикация и гомогенизация смеси и 3) формование массы в изделие заданного профиля.

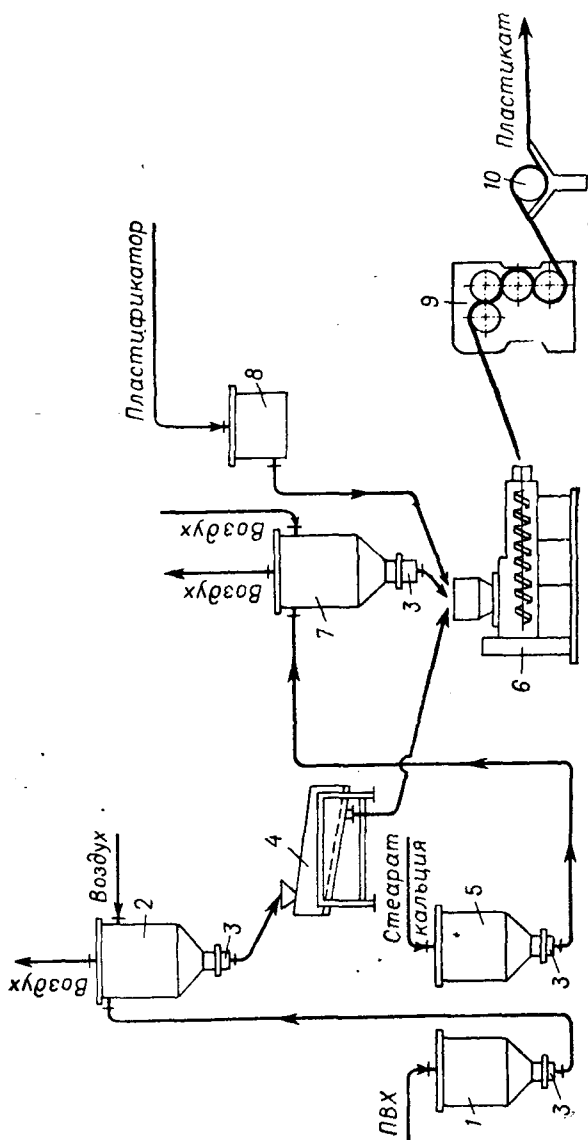


Рис. 78. Схема процесса производства пленочного пластика:

1 — хранилище поливинилхлорида; 2, 7 — бункер-циклон; 3 — барабанный питатель; 4 — вибросито; 5 — бункер стеарата кальция; 6 — червячный пресс; 8 — весовой мерник для пластификаторов; 9 — каландр; 10 — перемоточный станок.

Подготовка сырья заключается в просеве сыпучих компонентов, приготовлении паст из крупнодисперсных добавок путем перетирания их с пластификаторами и приготовлении смесей из поливинилхлорида и добавок, весовая доля которых незначительна. В этих смесях концентрация добавки значительно выше, чем во всей массе, поэтому их называют концентратами.

Пластикацию и гомогенизацию смеси проводят в червячных прессах (при 120—160 °С), тяжелых смесителях или на вальцах. Оборудование, на котором выполняется формование массы, зависит от формы конечного продукта: пленки формуют на каландре, листовые материалы, профили, трубы и гранулы — в червячных прессах.

Одна из возможных схем производства пленок приведена на рис. 78. Поливинилхлорид из хранилища 1 через барабанный питатель 3 подают пневмотранспортом в бункер-циклон 2, из него направляют через вибрационное сито 4 в двухчервячный пресс 6. Порошкообразные компоненты композиции, например стеарат кальция, хранящийся в бункере 5, подают через барабанный питатель 3 в бункер-циклон 7, установленный над загрузочным бункером червячного пресса; в бункер червячного пресса

загружают дозированные количества пластификаторов из весового мерника 8. Смешение компонентов, пластикацию и гомогенизацию проводят в червячном прессе, оснащенном щелевой головкой. Бесконечную ленту, выдавленную червячным прессом, подают транспортером в зазор между валками каландра 9. Калиброванная пленка охлаждается и сматывается в рулоны на наматывающем устройстве 10.

По одному из способов получения пленок на тканевой основе (винилит) их получают на установке аналогичной описанной. Для этого ткань вводят в последний зазор между валками каландра, при этом горячая масса вдавливается в ткань с одной стороны и образует блестящую пленку, прочно соединенную с основой.

Покрытия для полов (линолеум) можно получать на установке аналогичной описанной для получения пленок, дополненной агрегатом для спрессовывания полотен пластика. Этот агрегат состоит из обогреваемых вращающихся валков большого диаметра. На установке для каландрования получают полотно толщиной  $\sim 1$  мм, затем два-три полотна спрессовывают между собой на специальном аппарате.

## Пасты

Пастами называют смеси тонкодисперсного поливинилхлорида и добавок к нему (стабилизаторы, пигменты и др.) с пластификаторами или смесью пластификаторов. Пасты только с пластификаторами называются *пластизолями*; пасты, содержащие и органические разбавители, называются *органозолями*. При нагревании пластизолей и органозолей поливинилхлорид желатинируется в пластификаторах и образуется монолитная масса пластифицированного поливинилхлорида. Пасты обладают достаточной подвижностью, это позволяет наносить их на поверхности разных материалов (ткань, бумага) слоем нужной толщины и после прогрева получать материал, представляющий собой основу, покрытую поливинилхлоридной пленкой. Из-за взрыво- и пожароопасности разбавителей применение органозолей ограничено.

Для получения низковязких паст с хорошей текучестью применяют пластификаторы с низкой вязкостью и небольшой совместимостью с поливинилхлоридом, например диоктилфталат, дибутилфталат. Содержание пластификаторов в пасте во многих рецептурах составляет 60—70%. В качестве стабилизаторов обычно применяют свинцовые, бариево-кадмиевые и оловоорганические соединения в количестве 1—3 вес. %. Для удешевления изделий в пасту вводят наполнители (их нельзя применять при получении прозрачных изделий). Для окрашивания изделий применяют пигменты и красители.

Пасты изготавливают в смесителях барабанного или лопастного типа при температуре не выше 35 °С. Пасты содержат воздух, который должен быть удален перед применением; это достигается выдержкой в обычных условиях или вакуумированием.

При нагревании паст вязкость сначала снижается, а затем резко возрастает, и пластизол перестает течь. Этот процесс происходит для большинства паст при температурах ниже 80 °С, он получил название отверждения. При дальнейшем нагревании пластизол образует гель, предельная прочность материала достигается при нагревании геля до 160—170 °С.

Поливинилхлоридные пасты применяют для производства искусственных кож (одежной, обувной, обивочной и др.), полых изделий (игрушки, мячи) и пенопластов.

Полые изделия (игрушки, мячи) получают во вращающихся формах. Внутрь формы заливают отweighенное количество пасты и приводят форму во вращение в разных плоскостях (не менее двух). При вращении паста равномерно распределяется по внутреннему оформляющему контуру формы. Кроме вращательного движения форма совершает непрерывное поступательное движение в горизонтальной плоскости. Через заданный промежуток времени после заполнения пастой формы вдвигаются в туннельную печь. В печи слой пасты прогревается, желатинируется и образует монолитные стенки полого изделия, соответствующего внутреннему контуру формы. После охлаждения изделия извлекают из формы.

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТИКАТОВ

Свойства пластифицированных поливинилхлоридов зависят от природы и количества пластификаторов, содержащихся в них. С увеличением содержания пластификаторов растет относительное удлинение при разрыве (с 200 до 350%), падает предел прочности при растяжении (с 250 до 125 кгс/см<sup>2</sup>) и возрастает морозостойкость (понижается температура хрупкости). Самой высокой морозостойкостью обладают пластикаты, содержащие в качестве пластификаторов диоктилсебацат ( $-60^{\circ}\text{C}$ ).

Из пластикатов изготавливают: изоляцию кабелей, покрытия для полов (линолеум, плитки), кожаменители (бестканевые и на тканевой основе), пленки (упаковочные, медицинские и для плащей), уплотнительные материалы, профильные изделия (поручни, направляющие для стекол, устанавливаемые в мебельных изделиях и др.), трубки (медицинские и др.), игрушки.

Из пластифицированного поливинилхлорида выпускают газонаполненные материалы, применяющиеся для изготовления преимущественно амортизационных и труднозатопляемых изделий.

Развитие химии фторорганических соединений началось во второй половине XX века. Толчком к ее развитию явилась потребность промышленности в материалах, стойких к агрессивным средам (уплотняющие материалы и смазки). Стойкость фторированных полимеров к агрессивным средам по ряду показателей превосходит платину.

Благодаря отличным диэлектрическим свойствам и высокой термостойкости фторлоны применяют в радиоэлектронной и электротехнической промышленности. Стоимость фторлонов высока, поэтому их используют лишь в тех областях, где они незаменимы.

Фторлоны выпускают в сравнительно небольших количествах. В 1969 г. Япония израсходовала 1100, Англия 1000 и Франция 300 т фторлона.

Промышленность выпускает ряд фторсодержащих полимеров и сополимеров:

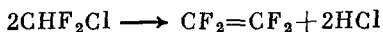
политетрафторэтилен  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$  и его сополимеры;  
политрифторхлорэтилен  $(-\text{CF}_2-\text{CFCl}-)_n$  и его сополимеры;  
поливинилиденфторид  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$  и его сополимеры;  
поливинилфторид  $(-\text{CH}_2-\text{CHF}-)_n$  и его сополимеры.

Из перечисленных полимеров первое место по объему применения занимает политетрафторэтилен (фторлон-4), второе — политрифторхлорэтилен (фторлон-3).

#### ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН (ФТОРЛОН-4)

##### Сырье

Тетрафторэтилен ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) получают в промышленности пиролизом дифторхлорметана в серебряных или платиновых трубах при 600—800 °C и давлении  $\sim 1$  ат



Тетрафторэтилен — бесцветный газ с температурой кипения  $-76,3$  °C и температурой плавления  $-142,5$  °C; он легко полимеризуется, ингибиторами самопроизвольной полимеризации тетрафторэтилена служат меркаптаны.

##### Технология производства

Полимеризация тетрафторэтилена протекает по радикальному механизму. Инициаторами процесса могут служить перекиси, азосоединения и окислительно-восстановительные системы. Теплота реакции полимеризации 47 ккал/моль.

Производство фторлона-4 было организовано в СССР в 1949 г.

Политетрафторэтилен выпускают в виде рыхлого волокнистого порошка и водной суспензии, из которой может быть осажден мелко-дисперсный порошок, состоящий из шарообразных частиц размером 0,1—0,3 мк.

Волокнистый политетрафторэтилен получают суспензионным методом без эмульгатора.

Примерная загрузка в аппарат составляет (в вес. ч.):

Тетрафторэтилен . . . . .	30
Вода . . . . .	100
Персульфат калия . . . . .	0.2
Бура . . . . .	0.5

Суспензионную полимеризацию тетрафторэтилена осуществляют в автоклаве с мешалкой и рубашкой при 70—80 °С и давлении 40—100 ат, в атмосфере азота. В течение 1 ч при 80 °С конверсия мономера составляет ~86%. После окончания полимеризации автоклав охлаждают, газообразный мономер отгоняют азотом и содержимое автоклава выгружают в центрифугу. Полимер отжимают, промывают и сушат при 150 °С. Процесс можно проводить и при более низких температуре и давлении. Волокнистый политетрафторэтилен выпускают нескольких марок, отличающихся между собой свойствами и назначением.

Дисперсионный политетрафторэтилен получают полимеризацией тетрафторэтилена в водной среде в присутствии эмульгаторов, например солей перфторкарбоновых кислот, и инициатора — перекиси янтарной кислоты. Полимеризацию проводят в автоклаве при 55—70 °С и давлении 3,5—25 ат, при этом образуются шарообразные частицы полимера, диспергированные в воде. Дисперсию политетрафторэтилена концентрируют или выделяют из нее порошкообразный полимер. Концентрирование дисперсии проводят на специальных центрифугах, в которые после осаждения полимера загружают воду и поверхностно-активные вещества. Для получения порошка из водной дисперсии проводят коагуляцию электролитами и органическими растворителями или подвергают водную дисперсию механическому перемешиванию. После коагуляции порошок центрифугируют, промывают, сушат, измельчают и снова сушат.

Дисперсионный политетрафторэтилен — фторлон-4Д — выпускают в виде порошка и суспензии концентрацией 50—60% и 58—65%.

Низкомолекулярный политетрафторэтилен получают полимеризацией тетрафторэтилена в присутствии четыреххлористого углерода. Эти полимеры используют в качестве смазочных масел.

## Свойства

Углеродный скелет молекулярной цепи политетрафторэтилена насыщен атомами фтора, образующими с атомами углерода одну из самых прочных связей из числа известных в органической химии.

Молекулярный вес промышленных образцов фторлона-4 находится в пределах 140 000—500 000.

**К р и с т а л л и ч н о с т ь.** Политетрафторэтилен — кристаллический полимер. Содержание кристаллической фазы зависит не только от строения полимера, но и от условий кристаллизации и колеблется от 45 до 97%.

Степень кристалличности оказывает значительное влияние на физико-механические свойства фторлонов; например, с увеличением содержания кристаллической фазы возрастает плотность, падает прочность при растяжении, при очень высокой степени кристалличности (более 85%) образцы становятся хрупкими.

Влиянием скорости кристаллизации на степень кристалличности и соответственно на свойства фторлонов пользуются при изготовлении изделий из фторлона. При быстром охлаждении фторлона затормаживаются процессы кристаллизации и получаются изделия с большим содержанием аморфной фазы и улучшенными механическими свойствами. Резкое охлаждение полимеров, нагретых выше температуры плавления кристаллитов, называется закалкой. Особенно эффективна закалка фторлона-4 со сравнительно низким молекулярным весом. Из-за плохой теплопроводности фторлона закалка возможна только для изделий с небольшой толщиной стенок, порядка 3—4 мм.

Механические свойства политетрафторэтилена приведены ниже:

Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	
незакаленного материала . . . . .	140—250
закаленного материала . . . . .	160—315
Относительное удлинение при разрыве, %	250—500
Предел прочности при сжатии, кгс/см <sup>2</sup> , не менее . . . . .	200
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> , не менее	100
Коэффициент трения (по стали) . . . . .	0,04—0,08

При действии сравнительно небольших нагрузок фторлон-4 деформируется на холоду (это свойство называется хладотекучестью) и это ограничивает возможности его использования. Установлено, что изделия из фторлона-4, эксплуатируемые при температурах не выше 80—100 °С, нельзя нагружать более 30 кгс/см<sup>2</sup>, при превышении этой величины становится значительной остаточная деформация.

Низкий коэффициент трения позволяет использовать фторлон-4 в качестве материала для изготовления подшипников.



**Температурные пределы эксплуатации изделий:** максимальная рабочая температура 260 °С, минимальная рабочая температура —270 °С.

**Диэлектрические свойства фторлона-4** практически не зависят ни от частоты, ни от температуры. Тангенс угла диэлектрических потерь 0,0002—0,0003, диэлектрическая проницаемость 1,9—2,2.

**Химическая стойкость.** Фторлон-4 по химической стойкости превосходит платину. Он разрушается только при действии расплавленных щелочных металлов, фтора, трехфтористого хлора при повышенных температурах; при действии низкомолекулярных фторсодержащих органических соединений при ~ 300 °С фторлон-4 растворяется.

### Переработка и применение

Политетрафторэтилен при нагревании не переходит в вязкотекучее состояние, поэтому его нельзя перерабатывать обычными для термопластов методами — литьем под давлением, выдавливанием (экструзией) и др. Изделия из фторлона-4 получают спеканием; для этого из рыхлого порошка прессуют на холоду плотные таблетки заданной формы и затем их спекают в печах при 360—380 °С. Закалка изделий производится быстрым погружением в воду. Незакаленные изделия получают при медленном охлаждении после спекания до 250—300 °С, затем охлаждение продолжают при комнатной температуре или в воде.

Пленки разных толщин получают строганием цилиндрических заготовок. Тонкие пленки можно получить из дисперсии поливом на бесконечные ленты, после сушки пленки подвергают спеканию.

Трубы из фторлона-4 изготавливают разными методами: формованием порошка в отрезках металлических труб с последующим спеканием в печах; выдавливанием червячными или вертикальными поршневыми прессами через формующие устройства; из пленок методом намотки на вращающийся дорн с последующим спеканием заготовки.

Фторлон-4Д обычно перерабатывают не в сухом состоянии, а в смеси с небольшим количеством органических жидкостей, например бензина «галюша», эти смеси называют смазанными пастами. Из смазанных паст довольно легко формуются разные изделия (трубы и др.) со сравнительно небольшой толщиной стенок. Формуют изделия из смазанных паст на прессах, поршневых или червячных специальной конструкции. Выдавленную заготовку сушат, а затем спекают в печи. Этим методом можно получать изделия неограниченной длины.

Фторлон-4, сочетающий отличную химическую стойкость и хорошие диэлектрические свойства со способностью работать при высоких температурах, является незаменимым в качестве диэлектрика и уплотнительного материала для приборов и машин, используемых в авиации, ракетостроении, радиолокационных и телевизионных устройствах и химической промышленности.

В качестве диэлектрика фторлон-4 используется для изоляции специальных кабелей, некоторых типов конденсаторов, трансформаторов, миниатюрных двигателей и некоторых других приборов и устройств.

В машиностроении фторлон-4 рекомендуется применять для изготовления деталей в тех случаях, когда: а) детали работают в коррозионных средах, б) противопоказано применение смазки, так как она может загрязнять рабочую среду установки, в) машины должны работать при температурах, при которых нельзя применять смазки, г) машины должны работать при высоких нагрузках и низких скоростях, когда обычные смазки вытесняются, д) должна быть обеспечена бесшумность работы, е) детали должны обладать свойствами диэлектрика.

В машиностроении успешно внедряются наполненные фторлоны; в качестве наполнителей применяются графит, бронзовый порошок, дисульфид молибдена и др. Наполненные фторлоны обладают большей жесткостью и более высокой устойчивостью: к деформации под нагрузкой — на 25%, к износу — в 500 раз, к течению на холоду — в 2—3 раза.

Основные недостатки фторлона-4: высокая вязкость расплавов, затрудняющая переработку, недостаточные твердость и жесткость, ограничивающие его применение в качестве конструкционного материала, и хладотекучесть.

Недостатки фторлона-4 могут быть в известной степени преодолены, в ряде случаев без существенного изменения его ценных свойств, путем модифицирования в процессе полимеризации или введения добавок в готовый полимер.

## СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Тетрафторэтилен сополимеризуется с рядом мономеров, в частности с галогензамещенными олефинами, например гексафторпропиленом.

Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена ( $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ ) обладает хорошей химической стойкостью и высокими диэлектрическими свойствами; в отличие от политетрафторэтилена, он способен при нагревании переходить в вязкотекучее состояние, поэтому его можно перерабатывать в изделия обычными для термопластов методами.

Пленки из этого сополимера при толщине 0,12 мм совершенно прозрачны; покрытия из сополимера не имеют пор. Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена выпускается в значительных количествах.

Отечественная промышленность выпускает ряд марок, представляющих собой модификации фторлона-4 (Ф-40, Ф-42, Ф-4Н и др.). Все они характеризуются способностью плавиться, поэтому перерабатываются обычными методами, применяющимися при переработке термопластов. Фторлоны этих марок имеют низкий

молекулярный вес и соответственно низкую вязкость расплавов, обуславливающую их хорошую текучесть при переработке.

Плавкие полимеры имеют кристаллическую структуру, но она отличается от структуры фторлона-4 меньшей регулярностью.

Фторлон-40 практически нехладотекуч, не растворяется в известных органических растворителях, более прочен и тверд, чем фторлон-4. Выпускают ряд сортов фторлона-40: П, Ш, ЛД и др.

Фторлон-42 растворим в кетонах и сложных эфирах, обладает высокой стойкостью к концентрированным кислотам, щелочам и сильным окислителям. Разные марки фторлона-42 пригодны для получения: пленок и волокон, лаков и конструкционных изделий.

Фторлон-4Н отличается высокой морозостойкостью.

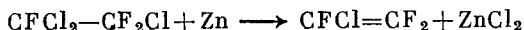
### ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕН (ФТОРЛОН-3)

Фторлон-3 — плавкий полимер, практически нехладотекуч и перерабатывается всеми известными для термопластов методами. Сравнительно с фторлоном-4 обладает меньшей тепло- и химической стойкостью и пониженными диэлектрическими свойствами, но гораздо легче перерабатывается в изделия.

Производство фторлона-3 было организовано в СССР в 1951 г.

### Сырье

Мономер политрифторхлорэтилена трифторхлорэтилен ( $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ) может быть синтезирован из хлорфторэтанов несколькими способами. В промышленном масштабе его получают дехлорированием 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана суспензией цинка в этиловом спирте:



Трифторхлорэтилен — при обычной температуре газообразное вещество с температурой кипения  $-26,8^\circ\text{C}$  и температурой плавления  $-157,5^\circ\text{C}$ .

### Технология производства

Трифторхлорэтилен полимеризуется по радикальному механизму.

Для получения высокомолекулярных полимеров обычно пользуются суспензионным методом. Полимеризацию трифторхлорэтилена проводят в присутствии инициаторов (неорганических перекисей или окислительно-восстановительных систем) в воде при соотношении мономер : вода от 1 : 1 до 1 : 2; в качестве стабилизатора (эмульгатора) используют галогенированные соли органических кислот. Процесс ведут в автоклаве с мешалкой и рубашкой при  $20-80^\circ\text{C}$ , давлении 3,5—17 ат и рН среды 2,5—3; для регулирования рН в реакционную среду вводят буферные соли. Полимеризацию ведут до конверсии 79—90% мономера в полимер. Незаполимеризовав-

шийся мономер сдувают азотом, а полимер отделяют от жидкой фазы, промывают водой и сушат.

При полимеризации трифторхлорэтилена с примесью других мономеров получают фторлон-3М.

Для получения низкомолекулярных маслообразных полимеров полимеризацию трифторхлорэтилена ведут в присутствии телогенов четыреххлористого углерода или других хлорированных углеводородов.

Политрифторхлорэтилен выпускают в виде белого порошка или суспензии в органических растворителях.

### Свойства

Фторлон-3 — кристаллический полимер, содержание кристаллической фазы достигает 85%. Степень кристалличности увеличивается с понижением молекулярного веса и уменьшается с увеличением скорости охлаждения. В закаленных образцах степень кристалличности 35—40%.

Некоторые механические свойства фторлона-3 и его модификации — фторлона-3М — приведены ниже:

	Фторлон-3	Фторлон-3М
Предел прочности при растяжении закаленных образцов, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	300—350	250—300
Относительное удлинение при разрыве, % . . . . .	70—200	200—250
Ударная вязкость, кг·см/см <sup>2</sup> . . . . .	20—60	Не ломается
Твердость по Бринеллю, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	10—13	7,8—8

Фторлон-3 практически нехладотекуч; фторлон-3М мягче и эластичнее фторлона-3.

Механические свойства фторлона-3 существенно изменяются с изменением температуры.

Температурные пределы эксплуатации изделий:

	Фторлон-3	Фторлон-3М
Максимальная температура эксплуатации, °С . . . . .	125	150—170
Минимальная температура эксплуатации, °С . . . . .	—195	
Теплостойкость по Мартенсу, °С . . . . .	70	

Фторлон-3 удовлетворительно выдерживает колебания температур от —195 °С до +199 °С.

## Электрические свойства:

	Фтор- лон-3	Фтор- лон-3М
Диэлектрическая проницаемость при $10^6$ гц . . . . .	2,5—2,7	2,5
Тангенс угла диэлектрических по- терь при $10^6$ гц . . . . .	0,01	0,01

Снижение диэлектрических свойств фторлона-3 сравнительно с фторлоном-4 объясняется большей полярностью фторлона-3.

**Химическая стойкость.** Фторлон-3 уступает по химической стойкости фторлону-4. При температуре выше  $100^\circ\text{C}$  фторлон-3 растворяется в некоторых ароматических и циклических углеводородах. Фторлон-3 стоек к действию минеральных и органических кислот, щелочей, окислителей, перекисей и органических растворителей при обычной температуре.

Политрифторхлорэтилен обладает хорошей стойкостью к ультрафиолетовым лучам.

### Переработка и применение

Фторлон-3 при нагревании переходит в вязкотекучее состояние, поэтому его можно перерабатывать в изделия методами, принятыми для переработки термопластов. Однако переработка фторлона-3 затруднена тем, что вязкость его расплавов высока и он плохо течет даже при температурах, близких к температуре разложения ( $310\text{—}315^\circ\text{C}$ ).

Уплотнительные детали из фторлона-3 применяются в системах и аппаратах, работающих при высоких давлениях.

Из фторлона-3 изготавливают различные изделия сложной конфигурации, предназначенные для работы в агрессивных средах, а также изделия электротехнического назначения.

Суспензии фторлона-3 применяют для получения защитных покрытий на разных материалах (сталь, алюминий и др.), которые хорошо работают в агрессивных средах.

### МОДИФИКАЦИИ ПОЛИТРИХЛОРФТОРЭТИЛЕНА

Специфические требования, предъявляемые к фторзамещенным полимерам, предназначенным для изготовления ряда ответственных деталей, привели к разработке ряда марок модифицированного фторлона-3, к их числу относятся фторлон-3М, фторлон-30, фторлон-3Б, фторлон-3МБ, фторлон-30Б.

Фторлон-3М отличается от фторлона-3 меньшей скоростью кристаллизации и большей эластичностью.

Фторлон-30 — кристаллический полимер с высокой химической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, тепло- и морозостойкостью и эластичностью.

Фторлоны 3Б, 3МБ, 3ОБ не темнеют при длительном воздействии высоких температур, имеют более высокую прозрачность и более высокое удельное объемное электрическое сопротивление при повышенных температурах.

## ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД И ЕГО СОПОЛИМЕРЫ

Винилиденфторид  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  полимеризуется в присутствии перекисей, в растворителе, под давлением.

Поливинилиденфторид выдерживает длительную службу в неблагоприятных атмосферных условиях. Этот полимер обладает высокой прочностью, низкой хладотекучестью, высокой химической стойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Из поливинилиденфторида изготавливают пленки, которые отличаются высокой стойкостью к радиации. Эти пленки применяют в электротехнике для первичной изоляции и обмотки специальных подвесных кабелей.

Значительный интерес представляют каучукоподобные сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена; их получают эмульсионным методом.

Сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена вулканизуют перекисями, аминами и изоцианатами и превращают в резины. Эти сополимеры стойки к действию ионизирующих излучений, озона и старению. Вулканизованные сополимеры отличаются более высокой теплостойкостью сравнительно с каучукоподобными сополимерами трифторхлорэтилена с винилиденфторидом. Пленки из них сохраняют свои свойства при 205 °С более 100 суток.

Эти сополимеры используют для изготовления изделий, к которым предъявляются повышенные требования в отношении тепло-, масло- и бензостойкости.

Техническое значение имеют сополимеры винилиденфторида с трифторхлорэтиленом. Сополимеры, в которых винилиденфторид содержится в количестве от 31 до 80%, каучукоподобны. Их вулканизуют перекисями, аминами и изоцианатами. Вулканизованные сополимеры обладают высоким пределом прочности при растяжении, большим относительным удлинением и значительным сопротивлением раздиру. Сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом стойки к действию сильно агрессивных сред.

Смеси сополимеров с вулканизирующими агентами перерабатывают экструзией на червячных прессах, каландрованием и другими методами. Сформованные изделия должны быть подвергнуты дополнительной вулканизации для превращения в резину.

Отечественная промышленность выпускает каучукоподобные фторсодержащие полимеры СКФ-32 и СКФ-26 и их модификации: СКФ-26НМ, СКФ-260НМ, СКФ-26Б, СКФ-32Б и др. Свойства каучука фторсодержащие полимеры приобретают в тех случаях, когда их структура становится аморфной и в их цепи вводят группы, сообщающие полимерной молекуле гибкость.

При снижении кристалличности полимеров до 25—30% были получены эластичные материалы. К эластичным полимерам относятся фторлон-26 и фторлон-23. Ценно, что эластичность этих материалов обусловлена их структурой, а не присутствием пластификаторов. Эти полимеры хорошо растворяются в сложных эфирах и кетонах.

### ПОЛИВИНИЛФТОРИД

Винилфторид  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  полимеризуется в присутствии перекисей. Полимеризацию проводят в растворе или эмульсионным методом. Из поливинилфторида изготавливают пленки, которые обладают высокой прочностью, эластичны при температурах до  $-180^\circ\text{C}$ , устойчивы к агрессивным средам и очень стойки к атмосферным воздействиям.

Тонкие поливинилфторидные пленки применяют для защиты алюминиевых и стальных листов от коррозии, а также наружных поверхностей труб и цистерн на химических установках от агрессивных сред.

### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Вдыхание паров трифторхлорэтилена вызывает значительные изменения в организме. При концентрации в воздухе тетрафторэтилена 4% и трифторхлорэтилена 0,55—0,75% погибают животные. Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений установлена для тетрафторэтилена 0,02 мг/л и для трифторхлорэтилена 0,01 мг/л.

Мономеры в воздухе в течение короткого времени образуют нестойкие перекиси, которые разлагаются с образованием фторфосфогенов, близких по своему отравляющему действию к фосгену.

Уже при  $200^\circ\text{C}$  фторопласты разлагаются с выделением токсичных газов, поэтому их переработка должна проводиться в помещениях с мощной приточно-вытяжной вентиляцией. Продукты разложения фторопластов обладают кумулятивным действием, что усиливает их опасность для организма человека.

Все работы по тушению пожара в помещениях, где имеются фторопласты, должны производиться в противогазах во избежание отравления продуктами разложения фторопластов.

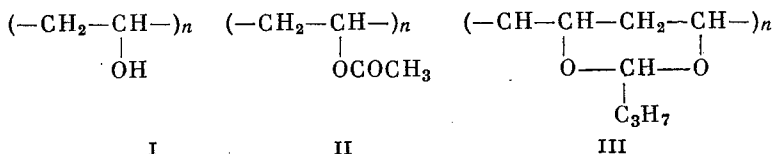
Производства изделий из «смазанных паст», содержащих бензин, являются взрывоопасными, поэтому все электрооборудование должно быть во взрывобезопасном исполнении. Взрывобезопасность производства обеспечивается надежной общеобменной вентиляцией помещения. Приточно-вытяжная вентиляция помещения должна быть рассчитана так, чтобы в любых условиях и в любых точках помещения не создавалось взрывоопасных концентраций.

Электросхема производства должна предусматривать автоматическое обесточивание при выходе из строя приточно-вытяжной вентиляции и автоматическое включение аварийной вытяжной вентиляции.

## ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Полимеры этого класса не применяются в качестве конструкционных материалов, но широко используются для изготовления синтетических волокон, пленок, водоэмульсионных красок и клеев.

Поливиниловый спирт (I) и некоторые его производные, например поливинилацетат (II) и поливинилбутираль (III), выпускаются промышленностью в значительных количествах:



Виниловый спирт в свободном состоянии не существует, и поливиниловый спирт — единственный из синтетических полимеров, имеющих промышленное значение, который получают не полимеризацией мономера, а путем полимераналогичного превращения — омыления его производного — поливинилацетата.

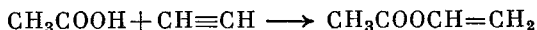
### ПРОИЗВОДСТВО ВИНЛАЦЕТАТА

Винилацетат  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  жидкость с температурой кипения 73 °С.



ния 73 °С.

Промышленный метод синтеза основан на присоединении ацетилен к уксусной кислоте в присутствии катализатора, например ацетата цинка, нанесенного на активированный уголь, по схеме:



Образование винилацетата происходит с выделением тепла.

Получение винилацетата может быть осуществлено двумя методами: барботированием газообразного ацетилен через жидкую уксусную кислоту (жидкофазный метод) и взаимодействием газообразного ацетилен с парами уксусной кислоты (газофазный метод). В промышленности преимущественно распространен газофазный метод.

Синтез винилацетата непрерывным газофазным методом проводится в контактных аппаратах трубчатого типа или в аппаратах с кипящим слоем катализатора.

При проведении процесса в кипящем слое ацетилен и уксусную кислоту вводят в реакционный объем в мольном отношении 3 : 1 или 4 : 1. Уксусная кислота должна быть безводной.



Основные стадии газофазного процесса в кипящем слое: 1) осушка ацетиленов в насадочном скруббере; 2) испарение уксусной кислоты и перегрев ее паров; 3) смешение ацетиленов с парами уксусной кислоты и подогрев смеси газов; 4) реакция между ацетиленом и уксусной кислотой; 5) улавливание катализаторной пыли; 6) орошение холодным винилацетатом парогазовой смеси, состоящей из винилацетата, непрореагировавшей уксусной кислоты, ацетиленов и паров побочных продуктов и 7) ректификация винилацетата-сырца.

В начальный период температура реакционной смеси 170—175 °С, затем постепенно, по мере падения активности катализатора, ее поднимают до 230 °С.

Разработаны парофазный и жидкофазный методы получения винилацетата из этиленов в присутствии палладиевого катализатора. Эти методы приобрели промышленное значение.

Винилацетат — жидкость с резким запахом, кипит при 73 °С, плотность 0,934 г/см<sup>3</sup>. Хорошо полимеризуется под действием ультрафиолетовых лучей.

### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Полимеризация винилацетата протекает по радикальному механизму. При этом выделяется 21,3 ккал/моль.

Радикалы поливинилацетата обладают высокой реакционной способностью, вследствие чего они образуют разветвленные молекулы (что почти всегда имеет место в промышленных условиях) и легко сополимеризуются с другими мономерами, образуя привитые сополимеры.

Полимеризацию винилацетата можно проводить разными способами: блочным, суспензионным, эмульсионным и в растворе. В зависимости от способа проведения полимеризации винилацетата образуются полимеры с разными физико-механическими свойствами, молекулярным весом и полидисперсностью. Выбор метода полимеризации зависит от назначения полимера: поливинилацетат в качестве связующего для водоэмульсионных красок получают эмульсионным методом, для лаков и клеев — в растворе спирта, этилацетата, ацетона и бензола, для получения поливинилового спирта и поливинилацетатей обычно применяют метанол.

Практическое использование блочного способа полимеризации весьма ограничено вследствие большой продолжительности процесса и низкой температуры размягчения получаемого полимера.

### ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

#### Эмульсионный метод

По размерам частиц, образующихся при эмульсионной полимеризации, различают два типа водных дисперсий поливинилацетата: мелкодисперсные (латекс) с размером частиц 0,05—0,5 мк и крупнодисперсные (дисперсии) с размером частиц 1—3 мк.

Для получения разных типов дисперсии применяют разные эмульгаторы. Мелкодисперсные системы получают при использовании в качестве эмульгаторов мыла, алкилсульфатов и других эмульгирующих агентов, образующих в воде мицеллы; крупнодисперсные системы получают при применении в качестве эмульгирующего агента, например, поливинилового спирта ( $\sim 7\%$  от веса поливинилацетата).

Латексы с величиной частиц до  $0,5 \text{ мк}$  неустойчивы при низких температурах, поэтому в технике применяют дисперсию полимера с размерами частиц  $1\text{—}3 \text{ мк}$ . Эти дисперсии более устойчивы к холоду и действию других агентов, вызывающих коагуляцию. В связи с несовместимостью поливинилацетата с поливиниловым спиртом дисперсия при высыхании образует мутные пленки. Для получения однородных и эластичных пленок в дисперсии вводят пластификаторы, например дибутилфталат. Пластификаторы вводят в виде эмульсии.

Непрерывную полимеризацию винилацетата для получения дисперсии поливинилацетата можно проводить с применением перекиси водорода в качестве инициатора в присутствии восстановителя — сернокислой соли железа (II). Процесс полимеризации протекает в кислой среде, при  $\text{pH } 2,8\text{—}3$ , для подкисления обычно добавляют муравьиную кислоту.

Технологический процесс эмульсионной полимеризации непрерывным способом состоит из следующих стадий: 1) приготовление водной фазы; 2) непрерывная полимеризация винилацетата; 3) стандартизация партии (корректирование по вязкости и концентрации, нейтрализация водным раствором аммиака, введение добавок, предусмотренных рецептурой).

В реактор загружают (вес. ч.):

Винилацетат . . . . .	100
Водная фаза . . . . .	88
вода дистиллированная . . . . .	80
поливиниловый спирт, 100%-ный . . . . .	7—7,5
муравьиная кислота, 90%-ная . . . . .	0,14—0,34
сернокислое железо (II), 95%-ное . . . . .	0,0005—0,0014
перекись водорода, 28—30%-ная . . . . .	1,0—2,84

Водную фазу готовят в аппарате с мешалкой емкостью  $1\text{—}1,6 \text{ м}^3$ . В реактор загружают 9—10%-ный раствор поливинилового спирта, воду и муравьиную кислоту (до  $\text{pH } 2,8\text{—}3,2$ ), а затем сернокислое железо (II). Перекись водорода вводят в водную фазу при ее подаче в реактор.

Процесс непрерывной полимеризации проводят в агрегате, состоящем из трех-пяти полимеризаторов, снабженных рубашками и обратными холодильниками. Ступенчатое (каскадное) расположение полимеризаторов обеспечивает передачу дисперсии из одного аппарата в другой самотеком.

Схема производства поливинилацетатной дисперсии непрерывным методом изображена на рис. 79. В полимеризатор 4 непрерывно подают дозированные количества винилацетата из емкости 1 и водной фазы из емкости 2. Перекись водорода дозируют из мерника 3 в линию подачи водной фазы. Полимеризация протекает во всех трех реакторах агрегата; при выходе из последнего реактора содержание мономера в дисперсии составляет 0,5—0,8%. Температура в реакторах: в 1-м 80—85, 2-м 70—75, 3-м 65—70 °С. Процесс полимеризации во 2-м реакторе можно интенсифицировать подачей увеличенного количества перекиси водорода. Из 3-го реактора дисперсию сливают

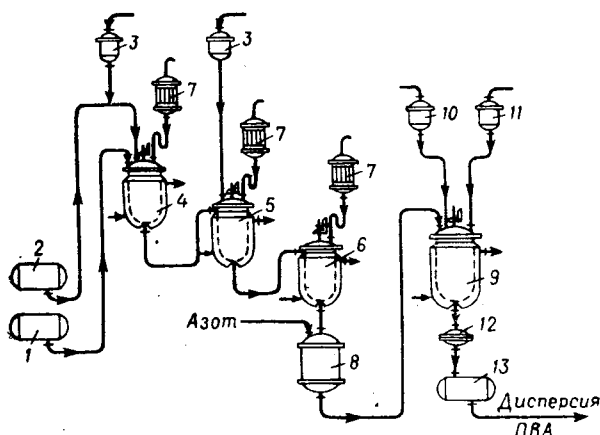


Рис. 79. Принципиальная схема непрерывного метода производства поливинилацетатной дисперсии:

1 — емкость для винилацетата; 2 — емкость для водной фазы; 3 — мерник перекиси водорода; 4, 5, 6 — полимеризатор; 7 — обратный холодильник; 8 — промежуточная емкость (монжус); 9 — стандартизатор; 10 — мерник аммиачной воды; 11 — мерник пластификатора; 12 — фильтр; 13 — приемник дисперсии поливинилацетата.

в монжус 8 и оттуда давлением инертного газа передают в стандартизатор 9, в котором составляют партии готовой дисперсии. В стандартизаторе в случае необходимости проводят корректирование по вязкости и сухому остатку, кроме того там же дисперсию нейтрализуют водным раствором аммиака. При получении пластифицированной дисперсии в стандартизатор вводят пластификаторы (дибутилфталат), загустители (высокомолекулярный поливиниловый спирт или др.), придающие дисперсии нужную консистенцию, и другие ингредиенты, предусмотренные рецептурой.

Некоторые марки поливинилацетатной эмульсии производят периодическим методом в аппаратах емкостью 5 м<sup>3</sup>. Содержание твердой фазы в поливинилацетатной дисперсии должно быть 48—52 %, количество мономеров не должно превышать 0,5 %, кислотное число должно быть не более 2, вязкость при 20 °С 50—500 спз. Содержание пластификаторов в пластифицированных дисперсиях 5—35 %.

### Полимеризация в растворе

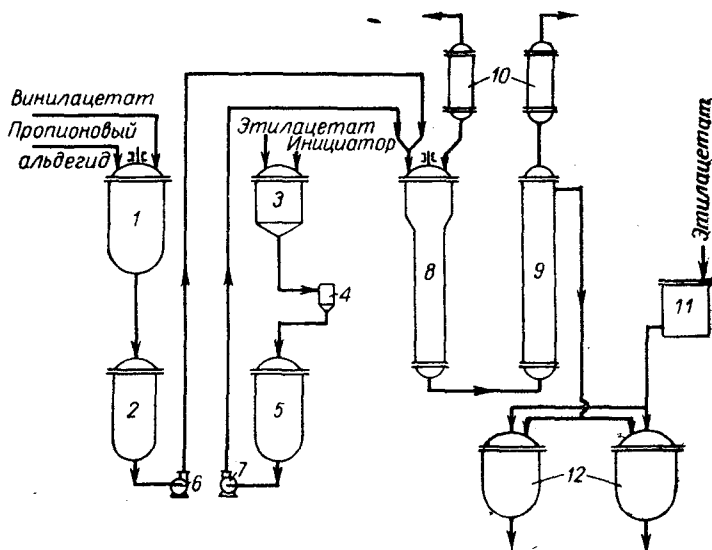
Полимеризация винилацетата в растворе обычно проводится в растворителях, растворяющих не только мономер, но и полимер (лаковый метод).

Выбор растворителя зависит от назначения поливинилацетата. В качестве инициаторов используют органические перекиси, а также динитрил азодиизомасляной кислоты; в качестве регуляторов молекулярного веса применяют альдегиды, например пропионовый.

Процесс полимеризации винилацетата в растворе может быть оформлен и как периодический, и как непрерывный. Непрерывный процесс проводят в полимеризационных колоннах. Одна из возможных схем такого процесса изображена на рис. 80.

Рис. 80. Схема установки для непрерывной полимеризации винилацетата в растворе:

1 — смеситель винилацетата и альдегида; 2, 5 — мерник; 3 — смеситель растворителя и инициатора; 4 — фильтр; 6 — насос для подачи винилацетата; 7 — насос для подачи растворителя; 8, 9 — полимеризационная колонна; 10 — обратные холодильники; 11 — мерник растворителя; 12 — полимеризационные реакторы.



Основные стадии технологического процесса: 1) приготовление смеси винилацетата и регулятора; 2) приготовление смеси растворителя и инициатора; 3) дозирование смесей в реакционный аппарат; 4) 1-я фаза полимеризации в колоннах непрерывного действия; 5) окончательная полимеризация в реакторах периодического действия; 6) доведение концентрации полимера в растворе до заданной.

Смесь винилацетата и пропионового альдегида приготавливают в смесителе 1 и хранят в мернике 2. Смесь растворителя и инициатора приготавливают в смесителе 3, фильтруют через фильтр 4 и хранят в мернике 5. Приготовленные смеси дозировочными насосами 6 и 7 в соотношении 7 : 3 подают в полимеризационную колонну 8 и оттуда в колонну 9. Колонны имеют рубашки, в колонне 8 установлена мешалка. Обе колонны снабжены обратными холодильниками 10, возвращающими сконденсировавшиеся пары мономера и растворителя. Температура в колоннах повышается по мере образования полимера с 75 до 85 °С. Конверсия мономера в колоннах достигает 92—95%. Из колонны 9 реакционная смесь поступает в реакторы периодического действия 12, в которых протекает окончательная полимеризация при 80—85 °С до содержания остаточного мономера

в растворе в количестве, не превышающем 1,5% от веса полимера. После окончания процесса полимеризации в раствор полимера добавляются растворитель из мерника 11. Концентрация полимера в растворителе доводится до 60%.

По другому методу конверсию винилацетата в растворе метанола доводят в колоннах до 60—65%, а затем раствор поливинилацетата в метаноле, содержащий мономер, направляют в ректификационную колонну для отгонки винилацетата. Этот метод сокращает продолжительность процесса и характеризуется хорошими технико-экономическими показателями.

### Суспензионный метод

Обычно суспензионную полимеризацию винилацетата проводят периодическим методом в водной фазе, представляющей собой раствор стабилизатора — поливинилового спирта, содержащего 10—15% неомыленных ацетатных групп, при pH среды 3—4. В качестве инициатора используют перекись бензоила в количестве 0,5—1%. Мономер и воду загружают в реактор в соотношении 1 : 1.

Примерная загрузка в реактор (вес. ч.):

Винилацетат . . . . .	100
Вода (очищенная) . . . .	100—120
Перекись бензоила . . . .	0,5—1,0
Стабилизатор . . . . .	0,1—0,2

Полимеризацию проводят при ступенчатом нагреве и завершают при 90—95 °С, затем полимер отделяют от водной фазы, промывают и сушат. Полимер имеет форму шариков диаметром от 0,1 до 2 мм; он выпускается нескольких марок, отличающихся между собой вязкостью. Суспензионный поливинилацетат применяют преимущественно для изготовления лаков и клеев.

### СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Поливинилацетат бесцветен и прозрачен, не токсичен, медленно стареет даже под воздействием солнечного света. Он легко гидролизруется под действием кислот и щелочей с образованием поливинилового спирта.

Поливинилацетат хорошо растворяется во многих растворителях, в том числе спиртах, содержащих небольшие количества воды, он не растворяется в алифатических углеводородах (бензин, керосин, масла и т. п.), а также в гликоле, глицерине, циклогексане, метилциклогексанолу и хорошо совмещается со многими пластификаторами и смолами.

Поливинилацетат хладотекуч. При охлаждении до —5—10 °С он становится хрупким, а при нагревании выше 160 °С разрушается с отщеплением уксусной кислоты.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Одной из основных областей применения поливинилацетата является производство поливинилацетатных эмульсий (дисперсий) \*.

Области применения поливинилацетатных эмульсий обширны, основными являются производство лаков и клеев. Поливинилацетатные эмульсии используют также для обработки тканей и бумаги, при этом улучшается износостойкость и жесткость тканей, у бумаги повышается жесткость и стойкость к старению. В строительной промышленности поливинилацетатные эмульсии применяют как связующее. Поливинилацетатные лаки используют для склеивания и лакирования бумаги, ткани и др.

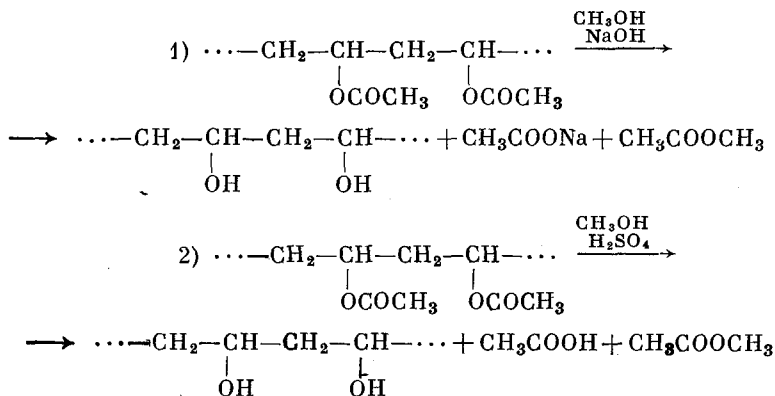
Поливинилацетат является исходным сырьем для получения поливинилового спирта и его ацеталей.

### ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Поливиниловый спирт получают из поливинилацетата путем расщепления (омыления) сложноэфирных групп.

Расщепить эти группы можно разными способами: действием а) щелочей (омыление стехиометрическими количествами), б) кислот (гидролиз) и в) спиртов (алкоголиз) в присутствии незначительных количеств кислоты или щелочи в качестве катализаторов, в безводной среде.

Алкоголиз поливинилацетата в метаноле протекает по одной из следующих схем:



В промышленности используется обычно щелочной алкоголиз растворов поливинилацетата в метаноле (лак), получаемых полимеризацией винилацетата в метаноле. Этот процесс можно осуществить периодически или непрерывно.

\* По своему строению эти системы представляют собой дисперсии, в технике их принято называть эмульсиями.

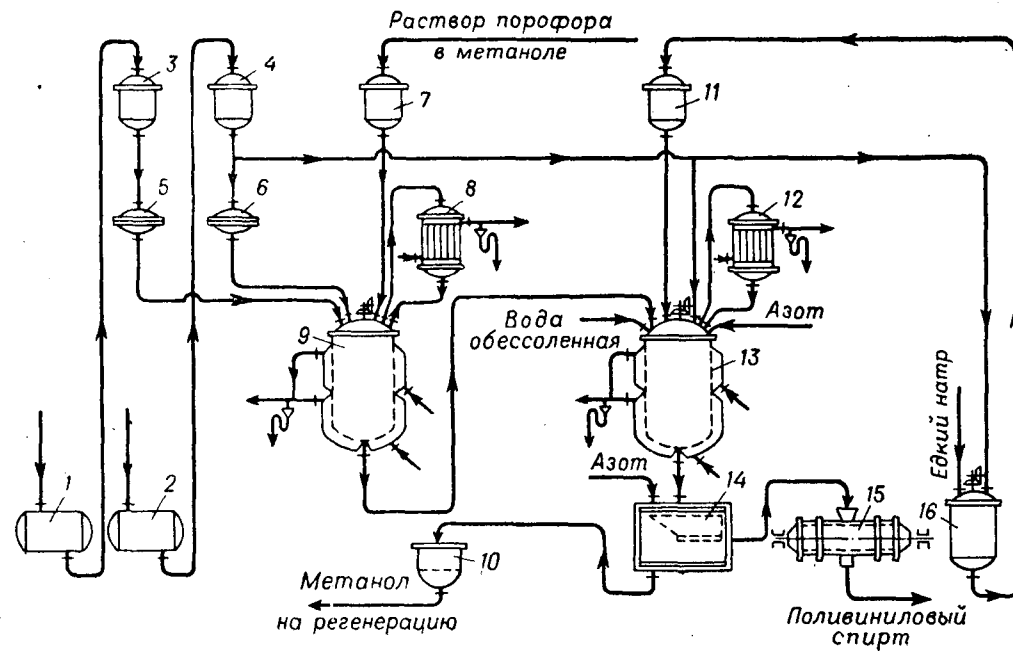


Рис. 81. Схема процесса производства поливинилового спирта:

1 — хранилище винилацетата; 2 — хранилище метанола; 3, 4 — весовые мерники винилацетата и метанола; 5, 6 — фильтр; 7 — мерник метанольного раствора порофора; 8, 12 — холодильники; 9 — полимеризатор; 10 — ловушка; 11 — весовой мерник раствора NaOH; 13 — реактор для алкоголиза; 14 — центрифуга; 15 — вакуум-сушилка; 16 — аппарат для растворения едкого натра.

Технологический процесс производства поливинилового спирта состоит из двух основных стадий:

1. Синтез поливинилацетата в растворе метанола.

2. Синтез поливинилового спирта: приготовление метанольного раствора щелочи; алкоголиз поливинилацетата; отжим поливинилового спирта от маточного раствора; отмывка остатков катализатора метанолом; сушка поливинилового спирта.

Схема процесса производства поливинилового спирта изображена на рис. 81. Винилацетат и метанол из хранилищ 1 и 2 подают через дозирующие мерники 3 и 4 и фильтры 5 и 6 в полимеризатор 9, в него же добавляют метанольный раствор инициатора, например порофора (динитрил азодиизомасляной кислоты). Примерная загрузка в полимеризатор составляет (вес. ч.):

Винилацетат . . . . .	100
Метанол . . . . .	70
Порофор . . . . .	0.15

Полимеризатор изготовлен из нержавеющей стали, он оборудован рубашкой и снабжен мешалкой и обратным холодильником 8.

После завершения процесса полимеризации в реактор добавляют метанол в таком количестве, чтобы получить 28—33% раствор поливинилацетата в метаноле (лак). Поливинилацетатный лак перегружают в омылитель 13, в него же подают из отстойника 16 через мерник 11 метанольный раствор едкого натра (4—5%-ный) и проводят алкоголиз при нагревании и перемешивании. Примерная загрузка в омылитель (вес. ч.):

Поливинилацетат . . . . .	60
Едкий натр . . . . .	0.15—0.20
Метанол . . . . .	222

После окончания алкоголиза поливиниловый спирт отжимают на центрифуге 14, промывают и сушат в вакуум-сушилке 15.

Поливиниловый спирт, предназначенный для производства некоторых марок ацеталей, после алкоголиза не отжимают от маточного раствора, а отгоняют метанол из реактора, в котором проводился алкоголиз, а затем в том же аппарате готовят 10% раствор поливинилового спирта в воде, который направляют для получения поливинилацеталей.

Промывной спирт (метанол) и маточный раствор, состоящий из метанола, метилацетата и ацетата натрия, регенерируют. Основные стадии регенерации: омыление метилацетата, ректификация метилового спирта и выделение уксусной кислоты.

По другому варианту поливиниловый спирт получают омылением поливинилацетата метанольным раствором щелочи в присутствии воды. Воду вводят в количестве, необходимом для доведения концентрации метанола в реакционной массе до 99,3—99,4%. После омыления поливинилацетата частично отгоняют метанол и при



перемешивании растворяют поливиниловый спирт. Горячий раствор поливинилового спирта фильтруют и направляют на дальнейшую переработку.

Производство поливинилового спирта щелочным алкоголизом метанольного раствора поливинилацетата может быть и непрерывным, в этом случае алкоголиз осуществляется в специальных аппаратах, например в горизонтальном двухчервячном смесителе непрерывного действия.

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Поливиниловый спирт — кристаллический полимер. Свойства поливинилового спирта зависят от молекулярного веса и содержания неомыленных ацетатных групп. Прочность и теплостойкость возрастают с увеличением молекулярного веса и уменьшением числа неомыленных ацетатных групп.

Поливиниловый спирт содержит вторичные спиртовые группы и вступает в реакции, свойственные этим группам, в частности, он взаимодействует с альдегидами с образованием ацеталей.

Растворимость поливинилового спирта в воде зависит от содержания в нем неомыленных ацетатных групп. Поливиниловый спирт с содержанием менее 5% ацетатных групп не растворяется в холодной воде, но при 65—70 °С легко переходит в раствор. При содержании ацетатных групп 20% поливиниловый спирт растворяется в воде при нагревании до 35—40 °С.

В ряде случаев необходимо, чтобы поливиниловый спирт утратил растворимость в воде. Это может быть достигнуто разными способами: 1) термической обработкой, которая сопровождается внутри- или межмолекулярной этерификацией, образованием перекисей, а также структурированием; 2) обработкой альдегидами (формальдегидом); 3) обработкой некоторыми неорганическими соединениями (бура, соли хромовой кислоты, медноаммиачные основания и др.), образующими нерастворимые комплексные соединения; 4) сшиванием органическими соединениями, например, дикарбоновыми кислотами. Чтобы придать волокнам из поливинилового спирта стойкость к кипящей воде, их подвергают двухстадийной обработке: а) термической при 210—220 °С и б) формальдегидом.

Поливиниловый спирт стоек к действию масел, жиров, смазочных масел, углеводов и большинству органических растворителей.

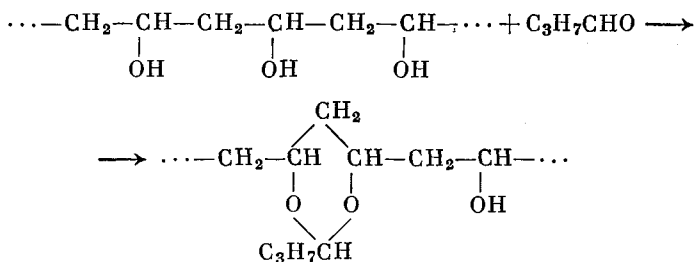
## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Поливиниловый спирт применяется в разных областях; из него изготавливают синтетические волокна, водорастворимые пленки, ацетали, шпихту для волокон с целью повышения их прочности и улучшения обрабатываемости, шланги и прокладки для работы в среде некоторых органических растворителей. Поливиниловый спирт с содержанием 10—15% неомыленных ацетатных групп

(сольвар) применяется в качестве эмульгатора (стабилизатора) в процессах полимеризации, протекающих в водной среде.

Волокно из поливинилового спирта (винол) стойко к действию некоторых кислот, щелочей и микроорганизмов, поэтому оно широко применяется для изготовления тканей, главным образом технического назначения, рыболовных сетей и других изделий. Благодаря биологической безвредности ПВС, волокна из него применяют в хирургии.

### ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ



Поливинилбутираль получают путем конденсации поливинилового спирта с масляным альдегидом (ацеталированием). В качестве катализатора процесса ацеталирования поливинилового спирта применяют соляную кислоту.

По одному из способов поливинилбутираль получают из водного раствора поливинилового спирта и свежеперегнанного масляного альдегида. Количество альдегида зависит от заданной степени ацеталирования. На 1 моль поливинилового спирта обычно берется 0,35 моль масляного альдегида. Концентрированную соляную кислоту вводят в количестве 0,3—0,8% от веса реакционной массы. Начальная фаза ацеталирования протекает в гомогенной среде, а затем полимер с содержанием 15—20% бутиральных групп выпадает из раствора, и дальнейшее ацеталирование протекает гетерогенно. Процесс идет при постепенном повышении температуры от 10 до 60 °С в течение нескольких часов.

Основные стадии производства поливинилбутираля из порошкообразного поливинилового спирта: 1) растворение поливинилового спирта в воде; 2) ацеталирование поливинилового спирта; 3) промывка поливинилбутираля; 4) стабилизация поливинилбутираля; 5) сушка поливинилбутираля; 6) просев поливинилбутираля.

Схема технологического процесса производства поливинилбутираля приведена на рис. 82.

Поливиниловый спирт растворяют в воде в аппарате 1, горячий раствор очищают на фильтре 2, взвешивают в мернике 3 и сливают в ацетальатор 6. После охлаждения раствора поливинилового спирта в ацетальатор загружают масляный альдегид из мерника 4 и раствор соляной кислоты из мерника 5. Ацеталирование проводят при нагревании сначала до 30, а затем до 60 °С в течение 12—13 ч. Содержание

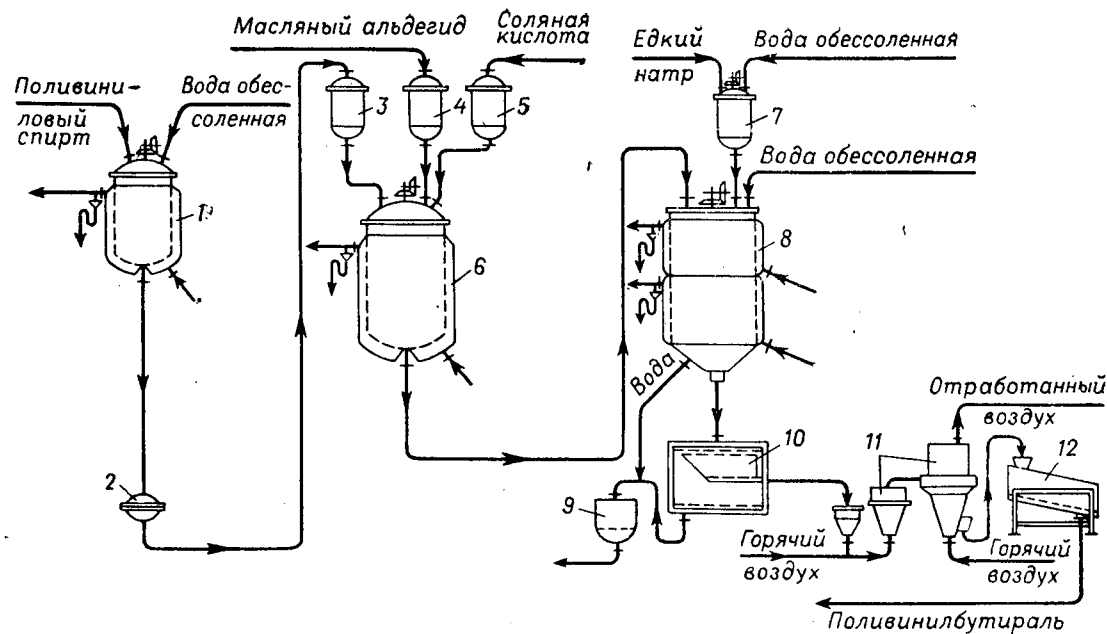


Рис. 82. Схема процесса производства поливинилбутираля:

1 — аппарат для растворения поливинилового спирта; 2 — фильтр; 3 — весовой мерник для растворов поливинилового спирта; 4 — весовой мерник для масляного альдегида; 5 — весовой мерник для соляной кислоты; 6 — ацетальатор; 7 — аппарат для растворения едкого натра; 8 — промыватель; 9 — ловушка; 10 — центрифуга; 11 — комбинированная сушилка; 12 — вибрационное сито.

масляного альдегида в маточнике в конце процесса не должно превышать 0,4%. Суспензию поливинилбутирала перегружают в промыватель 8 и промывают до отсутствия в промывных водах соляной кислоты. После отмывки поливинилбутирала от соляной кислоты его стабилизируют промывкой 0,02% водным раствором едкого натра \*, который готовят в аппарате 7. Затем поливинилбутираль отжимают на центрифуге 10, высушивают в сушилке 11 и просеивают на вибрационном сите 12. Остаток измельчают на молотковой мельнице.

В производстве поливинилбутирала имеются установки для регенерации непрореагировавшего масляного альдегида и очистки альдегида перед ацеталированием перегонкой.

### СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛА

При ацеталировании поливинилового спирта часть гидроксильных групп не вступает в реакцию, следовательно, в поливинилбутирале содержатся бутиральные и гидроксильные группы, а также около 2—3% неомылившихся ацетатных групп. Свойства поливинилбутирала характеризуются следующими показателями:

Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>	
при растяжении . . . . .	450—500
при статическом изгибе . . . . .	800—1000
Модуль упругости при изгибе, кгс/см <sup>2</sup>	20 000—
	22 000
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . . . . .	60—100
Относительное удлинение при разрыве, %	15—25
Теплостойкость по Мартенсу, °C . . . . .	50—55

Поливинилбутираль обладает хорошей стойкостью к атмосферным воздействиям, кислороду и озону.

Многие спирты, сложные эфиры, хлорированные углеводороды и органические соединения других классов являются хорошими растворителями поливинилбутирала. Поливинилбутираль совмещается со многими пластификаторами: сложными эфирами фталевой и себациновой кислот и др. Пластифицированный поливинилбутираль обладает высокой гибкостью и хорошей морозостойкостью. Поливинилбутираль обладает хорошей адгезией к металлам и ряду других материалов.

Поливинилбутираль хорошо совмещается с фенолоформальдегидными, мочевиноформальдегидными и меламинаформальдегидными смолами. Даже незначительное количество поливинилбутирала, добавленное к названным смолам, увеличивает их адгезию к материалам. Поливинилбутираль широко применяется для изготовления клеев, из него изготовляют пластифицированную пленку для производства бесколочных стекол для автомобилей. Соответственно

\* В качестве стабилизаторов могут быть использованы и производные мочевины или малолетучие амины.

областям применения выпускают три типа поливинилбутирала: пленочный, лаковый и клеевой. Пленочный поливинилбутираль характеризуется очень высокой чистотой. По вязкости растворов марки пленочного поливинилбутирала аналогичны маркам лакового поливинилбутирала. Клеевой поливинилбутираль отличается от двух других типов более высокой вязкостью. Содержание ацетатных групп во всех марках поливинилбутирала не должно превышать 3%; содержание бутиральных групп колеблется в пределах: 44—48% в пленочном, 40—48% в лаковом и 43—48% в клеевом. В пленочном поливинилбутирале содержится от 20 до 35% свободных гидроксильных групп.

### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

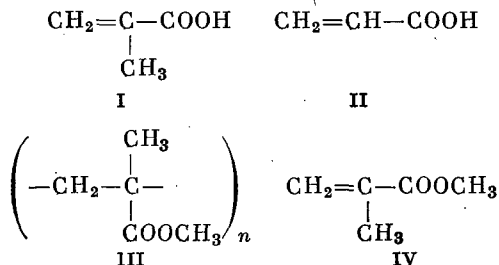
Ацетилен, винилацетат и растворители — горючие вещества. Смеси паров этих веществ с воздухом взрывоопасны. Винилацетат обладает наркотическим и общетоксическим действием, предельно допустимая концентрация в воздухе  $10 \text{ мг/м}^3$ .

В производствах поливинилового спирта и его производных должны быть соблюдены все меры техники безопасности, предусмотренные при работе с веществами, образующими взрывоопасные смеси с воздухом.

### Глава 21

## ПОЛИМЕРЫ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ЕЕ ГОМОЛОГОВ И ПРОИЗВОДНЫХ

Некоторые полимеры метакриловой (I), акриловой кислоты (II) и их производных широко применяются в народном хозяйстве.



Полиметилметакрилат (III), образующийся при полимеризации сложного эфира метакриловой кислоты и метилового спирта (IV), обладает очень хорошими оптическими свойствами. В форме листов он применяется для остекления машин и приборов и потому называется органическим стеклом. Органические стекла широко при-

меняются в самолетостроении. Потребность авиации в органических стеклах вызвала развитие промышленного производства полиметилметакрилата. Из непрозрачного, замутненного органического стекла изготавливают разнообразные светильники для ламп накаливания и люминесцентных ламп.

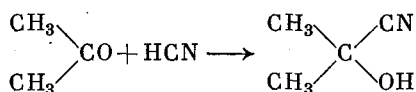
Из производных акриловой кислоты большое значение имеет нитрил акриловой кислоты  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ , который полимеризуется с образованием полиакрилонитрила  $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$ . Из него из-

готавливают синтетическое волокно нитрон, которое по своим свойствам приближается к натуральной шерсти.

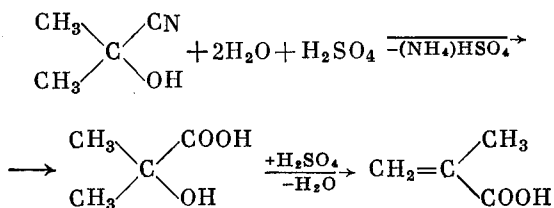
Полиакрилаты выпускают также и в форме порошков, предназначенных для переработки в изделия методами прессования и литья под давлением.

### СЫРЬЕ

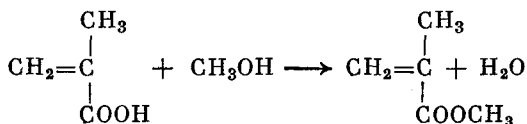
Метакриловую кислоту в промышленности получают из ацетона в две стадии. На первой стадии получают ацетонциангидрин:



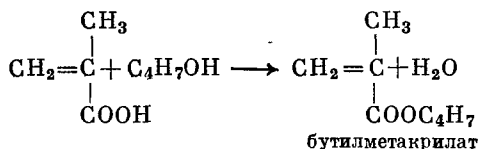
На второй стадии, при нагревании ацетонциангидрина до  $100^\circ\text{C}$  с серной или фосфорной кислотой происходит гидролиз нитрильной группы, при этом получается  $\alpha$ -оксиизомасляная кислота, которая дегидратирует с образованием метакриловой кислоты:



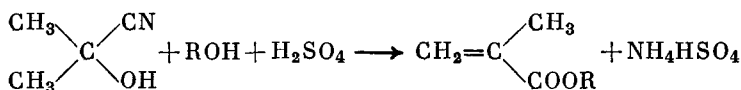
Метакриловая кислота при взаимодействии со спиртом дает эфиры; например, с метиловым спиртом реакция протекает следующим образом:



Этим способом можно получить и высшие эфиры метакриловой кислоты, проводя реакцию в присутствии спирта с более высоким молекулярным весом, например:



В промышленности эфиры метакриловой кислоты получают из ацетонциангидрина — гидролизом с последующей дегидратацией и этерификацией спиртом в присутствии серной кислоты по схеме:



Метилметакрилат — прозрачная бесцветная летучая жидкость с температурой кипения 100,3 °С. При хранении метилметакрилата может произойти самопроизвольная полимеризация, поэтому в него вводят ингибитор, например гидрохинон (0,005—0,01%)

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Под действием тепла, света и инициаторов метилметакрилат полимеризуется с выделением тепла (130 ккал/кг). Полимеризация метилметакрилата в промышленных процессах протекает по радикальному механизму с образованием аморфных полимеров. Инициаторами процесса могут служить органические и неорганические перекиси, например перекись бензоила, азосоединения (динитрил азодиизомаксляной кислоты и др.), а также окислительно-восстановительные системы. В присутствии окислительно-восстановительных систем полимеризацию можно проводить при более низких температурах, что существенно при получении толстых листов и блоков.

Скорость полимеризации метилметакрилата не является постоянной, она возрастает после превращения ~20% мономера. Увеличение скорости полимеризации по мере увеличения конверсии объясняется *гель-эффектом* \*.

Полимеризация метилметакрилата может быть осуществлена разными способами: 1) блочным, 2) суспензионным, 3) эмульсионным и 4) в растворе. Основным методом производства полиметилметакрилата является блочный. Блочным методом изготавливают листовое органическое стекло, стержни и трубы.

\* С ростом концентрации полимера в реакционной среде возрастает вязкость этой среды и соответственно уменьшается подвижность макрорадикалов — это приводит к понижению скорости реакций обрыва цепи, а следовательно, к повышению скорости полимеризации. Это явление известно под названием *гель-эффекта*.

## ПРОИЗВОДСТВО ЛИСТОВОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОГО СТЕКЛА (БЛОЧНЫЙ МЕТОД)

Органические стекла получают полимеризацией метилметакрилата в массе в стеклянных формах. Основные стадии процесса: 1) растворение инициатора, а в случае необходимости и других добавок, в мономере; 2) предварительная полимеризация (форполимеризация); 3) заливка форполимера в формы; 4) окончательная полимеризация метилметакрилата; 5) охлаждение листов; 6) разъем форм; 7) оклеивание листов органического стекла бумагой; 8) обрезка листов по формату. Вспомогательным процессом является изготовление стеклянных форм.

Для того чтобы облегчить отвод тепла полимеризации, формы заполняют не мономером, а сиропом (форполимером), представляющим собой раствор полиметилметакрилата в мономере. Для получения сиропа чистый, отфильтрованный мономер загружают в реактор, снабженный рубашкой, мешалкой и холодильником, туда же загружают инициаторы и другие компоненты (пластификаторы, красители или пигменты и др.) и растворяют их в мономере. Затем нагревают реактор примерно до 100 °C и проводят полимеризацию метилметакрилата до глубины превращения 5—10% (контролируется по показателю преломления). Полученный сироп охлаждают, фильтруют, и отвешенные порции заливают в стеклянные формы.

Сироп (форполимер) можно приготовить, не проводя полимеризацию мономера; для этой цели в мономере растворяют несколько процентов тонкоизмельченных стружек или опилок полиметилметакрилата. Для органических стекол, к оптическим свойствам которых не предъявляется высоких требований, сироп можно приготовить растворением в мономере нескольких процентов суспензионного полиметилметакрилата.

Стеклянные формы изготавливают из двух листов, между которыми укладывают планки и прокладки нужной толщины. Расстояние между стеклами определяет толщину листа. Форму оклеивают по краям бумагой, оставляя на узкой стороне отверстие для заливки форполимера.

При заполнении формы она отклоняется от вертикального положения более чем на 45° и форполимер заливается в нее через воронку.

Формы, заполненные форполимером, загружают в полимеризационные термокамеры или водяные ванны. В этих устройствах форполимер нагревается до начала процесса полимеризации, а затем тепло, выделяющееся при этом процессе, отводится. Полимеризация форполимера в воздушной среде может быть организована в непрерывном ритме по следующему режиму:

Полимеризационная камера	Температура, Вре- мя °C ч	
	Температура, °C	Время, ч
1-я . . . . .	55	8
2-я . . . . .	62—50	8—10
3-я . . . . .	125	8



Цикл полимеризации в водяных ваннах короче, чем в воздушной среде.

После окончания полимеризации листы медленно охлаждают до 50 °С; при постепенном охлаждении уменьшаются внутренние напряжения в листах. После охлаждения производят разъем форм в воде или на воздухе.

Описанным способом выпускается большой ассортимент авиационных, светотехнических, часовых и поделочных стекол.

Готовые листы подвергают контролю, затем их оклеивают бумагой и обрезают по заданному размеру.

Стержни получают полимеризацией сиропа в алюминиевых трубах, а трубы — полимеризацией сиропа в горизонтальных алюминиевых трубах, вращающихся со скоростью 200—300 об/мин.

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

### ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Молекулярный вес блочного органического стекла достигает 500 000, поэтому его текучесть низка. Даже в очень толстых слоях полиметилметакрилат прозрачен, он пропускает 92% лучей видимой области спектра и 75% ультрафиолетовых лучей.

Атмосферостойкость полиметилметакрилата выше, чем у многих других термопластов.

Механические свойства органического стекла приведены ниже:

	Пласти- фициро- ванный полимер	Непласти- фициро- ванный полимер
Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>		
при растяжении . . . . .	500	700
» изгибе . . . . .	900	1200
» сжатии . . . . .	1000	1200
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . .	15—20	12—15
Твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	9	10

Механические свойства органических стекол изменяются в зависимости от температуры; органические стекла могут надежно работать в интервале температур от —60 до +60 °С.

Ориентация полиметилметакрилатных стекол повышает их механические свойства — ударную вязкость, относительное удлинение и др. Допустимые напряжения, которые применяются при расчетах конструкций из полиметилметакрилата: 150 кг/см<sup>2</sup> для ориентированных стекол и 100 кг/см<sup>2</sup> — для неориентированных.

Внутренние напряжения в органических стеклах и эксплуатационные растягивающие напряжения могут привести к растрескиванию поверхности, образованию сетки мелких трещин — «серебра». Появление «серебра» уменьшает прочность материала, но с незначительным «серебром» на поверхности органические стекла могут эксплуатироваться длительное время.

Поверхностная твердость органических стекол низка, они легко царапаются, и это ограничивает возможности их применения.

Полиметилметакрилат хорошо растворяется в сложных эфирах, кетонах, хлорированных и ароматических углеводородах; алифатические углеводороды и низшие спирты не растворяют его. Полиметилметакрилат совмещается со многими пластификаторами: фталами, себацатами, фосфатами и др.

При нагревании до 160 °С полиметилметакрилат размягчается, при более высоких температурах (380—400° С) происходит деструкция до исходного мономера — метилметакрилата. На этом основано использование отходов полиметилметакрилата, которые нагревают и получают до 80% чистого метилметакрилата.

Органическое стекло применяется для изготовления светильников, остекления самолетов, приборов и часов, в качестве светофильтров и аналогичных изделий. Органическое стекло выпускают бесцветным и окрашенным, прозрачным и непрозрачным.

## ПРЕССОВочНЫЕ И ЛИТЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Эти материалы получают эмульсионным и суспензионным методами.

**Э м у л ь с и о н н а я   п о л и м е р и з а ц и я .** В качестве эмульгаторов в процессах эмульсионной полимеризации производных акриловой и метакриловой кислот применяют алкил- или арилсульфонаты, соли жирных кислот (мыла), высокомолекулярные соединения (сольвар) и др. В качестве инициаторов применяют водорастворимые перекиси, например перекись водорода и персульфат аммония в количестве 0,01—0,2%. Во избежание омыления мономеров (сложных эфиров) среда, в которой протекает полимеризация, должна быть нейтральной или слегка кислой.

Полимеризацию проводят в воздушной среде. Содержание полимера в дисперсии составляет 35—60%. Средний размер частиц в дисперсиях не превышает 0,2 мк, крупных частиц очень мало.

Основные стадии эмульсионной полимеризации: 1) приготовление водной фазы (растворение первой порции эмульгатора, инициатора и электролита); 2) 1-я фаза полимеризации; 3) введение второй порции эмульгатора; 4) 2-я фаза полимеризации; 5) отгонка непрореагировавшего мономера; 6) коагуляция диспергированного полимера электролитами; 7) отжим полимера; 8) промывка полимера; 9) сушка полимера. Если в полимере допустимо присутствие эмульгаторов, коагуляцию полимера не проводят и дисперсию высушивают путем распыления в специальных камерах. В случае использования полимера в виде дисперсии после отгонки непрореагировавшего полимера корректируют дисперсию по концентрации и вязкости (введением загустителей).

Из эмульсионных полиметилметакрилата и его сополимеров изготавливают самоотверждающиеся смеси полимера с мономером (стирол или метилметакрилат), содержащим инициатор. Содержание

полимера в этих смесях составляет 55—60%. К этим смесям можно добавить и другие компоненты, например пигменты, красители и ингибиторы, увеличивающие жизнеспособность смесей. Полимерно-мономерные смеси, содержащие инициатор, например перекись бензоила, отверждаются на холоду. Самоотверждающиеся массы можно использовать для изготовления зубных протезов, а также штампов, литейных моделей и других изделий.

**Суспензионная полимеризация.** В качестве стабилизаторов суспензии используют водорастворимые высокомолекулярные соединения (поливиниловый спирт, соли полиакриловой и полиметакриловой кислот, метилцеллюлоза, желатина, крахмал и др.) и нерастворимые в воде неорганические соединения (тальк, сульфат бария, карбонат магния и др.). Природа стабилизатора, его количество и интенсивность перемешивания определяют размеры частиц полимера.

В качестве инициаторов применяют перекиси и азосоединения, нерастворимые в воде и растворимые в мономере. В процессе суспензионной полимеризации могут участвовать регуляторы молекулярного веса, с их помощью получен полимер с молекулярным весом 60 000—120 000. Отношение воды к мономеру в суспензионной системе составляет 2 : 1—4 : 1.

Процесс полимеризации может протекать а) при атмосферном давлении и температуре, не превышающей температуру кипения мономера и воды, и б) в автоклаве при 120—134 °С.

Основные стадии суспензионной полимеризации: 1) приготовление водной фазы; 2) растворение инициатора в мономере; 3) полимеризация; 4) отделение полимера от водной фазы; 5) промывка полимера, 6) сушка полимера; 7) гранулирование полимера.

Суспензионной полимеризацией получают полиметилметакрилат со сравнительно невысоким молекулярным весом и, следовательно, текучестью, поэтому его можно перерабатывать в изделия литьем под давлением и экструзией. На основе суспензионного полиметилметакрилата изготавливают литьевой материал ЛПТ. Механические свойства и теплостойкость ЛПТ несколько выше, чем у органического стекла:

	ЛПТ	Органическое стекло
Теплостойкость		
по Вика, °С . . . . .	120—125	105—108
по Мартенсу, °С . . . . .	90—95	60—70
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . . . . .	13—15	13—15
Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	1200—1500	800—1100

Из суспензионного полиметилметакрилата изготавливают разнообразные бензостойкие детали для автомобилей, изделия для радио- и электронной промышленности, светящиеся знаки, а также изделия бытового назначения.

## СОПОЛИМЕРЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В небольших объемах промышленностью выпускается: двойной сополимер метилметакрилата и стирола — МС и тройной сополимер метилметакрилата, стирола и акрилонитрила — МСН.

Сополимер МС содержит 10—20% стирола и отличается от полистирола стойкостью к бензину, повышенными физико-механическими свойствами, атмосферостойкостью, теплостойкостью и высокой прозрачностью. Этот пластик служит для изготовления изделий стойких к бензину, смазочным маслам и колебаниям погоды.

Тройной сополимер метилметакрилата со стиролом и акрилонитрилом МСН масло- и бензостоек, более светостоек, чем полистирол, используется для изготовления светофильтров, защитных колпаков реле, деталей авторучек и других изделий бытового назначения.

Все названные сополимеры производят суспензионным методом.

При сополимеризации метилметакрилата со стиролом и получении сополимера МСН в качестве инициаторов используются органические перекиси, например перекись лаурила. Регулятором может служить лауриловый меркаптан.

В качестве органических стабилизаторов используются полимерные соединения, например сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты. Производство сополимеров МС и МСН состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья; 2) предварительное смешение всех компонентов в реакторе; 3) сополимеризация мономеров; 4) промывка сополимера; 5) обезвоживание; 6) сушка; 7) окончательная обработка.

Свойства сополимеров МС и МСН приведены ниже:

	МС	МСН
Ударная вязкость, $\text{кгс} \cdot \text{см} / \text{см}^2$ . . . . .	15—16	16—22
Предел прочности при изгибе, $\text{кгс} / \text{см}^2$ . . . . .	1000—1100	1100—1200
Теплостойкость по Мартенсу, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	72—75	72—75

Для предотвращения пожелтения в сополимер вводятся стабилизаторы.

### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

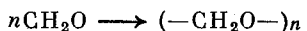
Эфиры акриловой и метакриловой кислот — летучие легкогорючие вещества; пары этих веществ образуют с воздухом взрывоопасные смеси при их содержании в воздухе (при  $25^{\circ}\text{C}$  и обычном давлении) в пределах метилметакрилат 1,5—11,6, метилакрилат 1,2—13 объемн. %.

Все соединения этой группы представляют собой сильно токсичные вещества, их пары вызывают раздражение слизистых оболочек, а иногда и кожи.

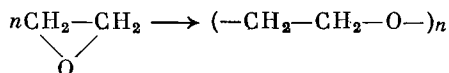
Производственные помещения, в которых ведутся работы с мономерами должны быть оборудованы общеобменной и местными вентиляционными системами и в них должна быть исключена возможность возникновения статического электричества.

Высокомолекулярные гетероцепные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы простую эфирную связь  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , принадлежат к классу простых полиэфиров. Распространенные промышленные методы получения простых эфиров:

1) полимеризация альдегидов



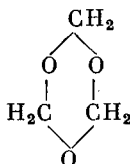
2) полимеризация окисей олефинов



### ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД

Формальдегид легко полимеризуется. Эта реакция может протекать в растворах и в газовой фазе. Реакционная способность формальдегида так велика, что он полимеризуется даже в присутствии незначительных количеств воды. Полимеризация формальдегида протекает по ионному механизму.

Высокомолекулярный полиформальдегид получают полимеризацией сухого формальдегида или его циклического тримера триоксана:



Полиформальдегид имеет нестойкие концевые гидроксильные группы, которые разлагаются при 100 °С и вызывают деполимеризацию полимера. Для увеличения термической стабильности полимера концевые гидроксилы этерифицируют, наиболее доступным способом является ацетилирование уксусным ангидридом.

При полимеризации формальдегида в качестве растворителя может быть использован уайт-спирит.

Основные стадии производства полиформальдегида из формальдегида: 1) подготовка формалина (удаление метанола и концентрирование); 2) получение и очистка газообразного формальдегида (методом вымораживания или с помощью молекулярных сит); 3) полимеризация в растворителе; 4) ацетилирование полиформальдегида уксусным ангидридом в среде уайт-спирита; 5) промывка полиформальдегида; 6) сушка полиформальдегида; 7) смешение полиформальдегида со стабилизаторами; 8) гранулирование.

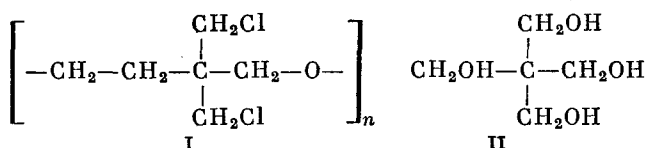
Триоксан легко сополимеризуется с окисью этилена и другими мономерами, что позволяет получать сополимеры полиоксиметиленовой структуры; производство этих сополимеров организовано в промышленном масштабе.

Полиформальдегид обладает высокой механической прочностью, низкой ползучестью, незначительной усадкой, низким коэффициентом трения и стабильностью размеров изделий.

Он применяется преимущественно для изготовления деталей машин, которые успешно заменяют аналогичные детали из цветных металлов.

### ПЕНТАПЛАСТ

Пентапласт (I) — гетероцепной простой полиэфир. Исходным сырьем для его получения служит пентаэритрит (II):



По химической стойкости пентапласт уступает фторлонам и превосходит поливинилхлорид; он легко перерабатывается всеми методами, пригодными для переработки термопластов.

Основной областью применения пентапласта является изготовление изделий и деталей, предназначенных для работы в агрессивных средах.

Производство пентапласта организовано в промышленности в небольших масштабах.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ И СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС НА ИХ ОСНОВЕ

## ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

**Ф**енолоальдегидные смолы и пластмассы на их основе являются первыми синтетическими материалами, которые успешно применяются в ряде областей техники с начала XX столетия и по настоящее время. Работы Бакеланда, выполненные в 1905—1909 гг., явились основой для широкого развития производства материалов на основе фенолоальдегидных смол.

Для получения фенолоальдегидных смол могут быть использованы разные фенолы: собственно фенол, крезол, ксиленолы и др.; первостепенное значение принадлежит собственно фенолу. Из альдегидов, способных реагировать с фенолами, основным соединением является формальдегид, находит некоторое применение и фурфурол.

Ведущая роль среди фенолоальдегидных смол принадлежит фенолоформальдегидным смолам. Фенолоформальдегидные смолы и пластические массы на их основе выпускаются в очень широком ассортименте. Основным признаком, по которому эти смолы могут быть классифицированы, является влияние нагрева на их свойства. По этому признаку фенолоформальдегидные смолы делятся на термореактивные — *резольные* и термопластичные — *новолачные*. Термореактивные смолы при нагревании переходят в неплавкое и неразтворимое состояние вследствие химических превращений, приводящих к образованию сшитых полимеров. Термопластичные смолы после нагревания сохраняют способность плавиться и растворяться.

Резольные смолы могут быть жидкими, твердыми, в виде лаков (спиртовые растворы) и фенолоспиртов (водные растворы первичных продуктов конденсации фенола с формальдегидом).

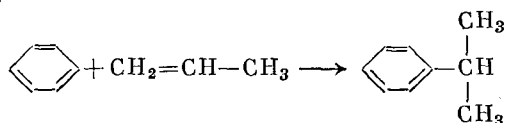
Новолачные смолы обычно выпускают в твердом виде, ассортимент фенолоформальдегидных смол состоит примерно из ста марок.

### СЫРЬЕ

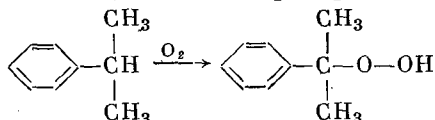
**Ф е н о л** — кристаллическое вещество с температурой плавления 40,9 °С. По химическим свойствам представляет собой слабую кислоту. Легко перегоняется с водяным паром.

Современный промышленный метод синтеза фенола основан на

алкилировании бензола пропиленом с образованием кумола (изопропилбензола)



последующим окислением кумола до гидроперекиси изопропилбензола



и расщеплением гидроперекиси изопропилбензола кислотами. Продуктами последней реакции являются фенол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и ацетон  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Этим методом получают примерно 86% от общего выпуска фенола.

Фенол может быть получен и другими методами:

1) бензолсульфонатным, основанным на реакциях сульфирования бензола, нейтрализации бензолсульфокислоты и сплавлении ее соли со щелочью;

2) хлорбензольным, состоящим из стадий образования хлорбензола (при хлорировании бензола) и гидролиза хлорбензола а) в жидкой фазе при 300 °С и давлении 200—280 ат в присутствии щелочей или б) в паровой фазе при 420 °С над окисью алюминия.

Кроме синтетического фенола получают некоторое количество (~3,5%) фенола из каменноугольных смол.

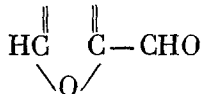
**Крезол**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  получают преимущественно из смол сухой перегонки каменного угля. Технический крезол (трикрезол) представляет собой смесь трех изомеров: 37—49% *м*-крезола, до 35% *о*-крезола и до 25% *п*-крезола. Вследствие близких температур кипения изомеров разделение их смеси сопряжено со значительными техническими трудностями.

**Ксиленол**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  получают преимущественно из тех же смол, что и крезол. Ксиленол состоит из шести изомеров.

**Формальдегид** синтезируют в промышленных масштабах контактным окислением метанола на пемзосеребряном катализаторе в газовой фазе. В промышленности получают обычно водный раствор формальдегида — формалин, в котором содержится ~37% формальдегида.

В техническом формалине присутствуют муравьиная кислота (не более 0,15%) и метанол (7—12%). Наличие метанола препятствует выпадению из формалина низкомолекулярного полимера формальдегида — *параформа*.

**Фурфурол**  $\text{HC}=\text{CH}$  можно получать из любого растительного



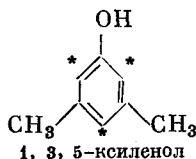
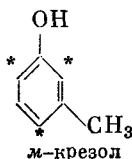
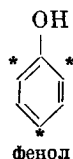


сырья. Основными видами сырья являются кукурузные кочерыжки, подсолнечная лузга и хлопковая шелуха. В этих отходах содержатся пентозаны (пятичленные полисахариды), при гидролизе они образуют пятичленные сахара — пентозы, в результате дегидратации которых и получается фурфурол.

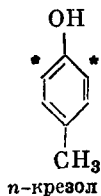
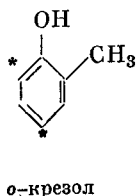
### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

При взаимодействии фенолов с формальдегидом протекает реакция поликонденсации. Эта реакция имеет ступенчатый характер, поэтому в процессе поликонденсации могут быть выделены промежуточные продукты. Процесс образования фенолоформальдегидных смол и их свойства зависят в основном от химического состава и строения фенолов, мольного соотношения между фенолом и формальдегидом и реакции среды.

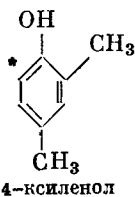
Строение фенолов обуславливает их функциональность, которая определяется числом атомов водорода, способных взаимодействовать с альдегидом. Реакционноспособными являются атомы водорода, находящиеся в орто- и пара-положениях к гидроксильной группе. Одноатомные фенолы: фенол, *м*-крезол и 1,3,5-ксиленол — являются *трифункциональными* (звездочками отмечены реактивные атомы):



Другие одноатомные фенолы: *п*-крезол, *о*-крезол и некоторые изомеры ксиленолов — являются *бифункциональными*:



1,2,4- и 1,2,6-Ксиленолы *монофункциональны*:



Считают, что в реакции поликонденсации не участвуют гидроксильные группы фенолов и что метильные группы не активируют

соседние водородные атомы бензольного ядра. При взаимодействии формальдегида с бифункциональными фенолами образуются термопластичные смолы, с трифункциональными фенолами — термореактивные. При недостатке формальдегида трифункциональные фенолы образуют термопластичные смолы. Следовательно, *о*- и *п*-крезолы, а также все ксиленолы, кроме 1,3,5-ксиленола, при взаимодействии с формальдегидом в любых соотношениях образуют только термопластичные смолы. Фенол, *м*-крезол и 1,3,5-ксиленол реагируют с формальдегидом с образованием как термореактивных, так и термопластичных смол (при недостатке формальдегида в кислой среде). Формальдегид при взаимодействии с трифункциональными фенолами образует термореактивные или термопластичные смолы не только в зависимости от соотношения компонентов, но также и в зависимости от характера катализатора. В присутствии кислых катализаторов при недостатке формальдегида образуются только термопластичные (новолачные) смолы; щелочные катализаторы способствуют образованию термореактивных (резольных) смол в широком интервале соотношений между фенолом и формальдегидом, даже если в реакционной смеси имеется избыток фенола.

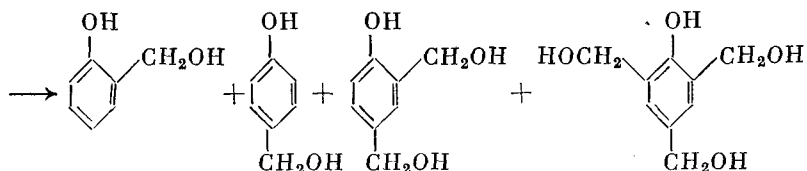
Из числа альдегидов, взаимодействующих с трифункциональными фенолами, только формальдегид и фурфурол способны образовывать термореактивные смолы. Следовательно, в зависимости от функциональности исходных фенолов, соотношения между фенолом и формальдегидом и характера используемого катализатора образуются два типа смол: термореактивные — резольные и термопластичные — новолачные.

Переход термореактивных смол при нагревании в неплавкое и нерастворимое состояние — многостадийный процесс. Скорость образования конечного продукта (сшитого полимера) называется *скоростью отверждения*. В исходном состоянии термореактивная смола называется *резолом* или *смолой* в стадии А. Переходу в конечное состояние предшествует промежуточное состояние, в котором смола становится резиноподобной, неплавкой и нерастворимой, но сохраняющей способность набухать в растворителях, частично растворяться в спирте и ацетоне и размягчаться при нагревании (стадия В), эти смолы называются *резитолами*. В конечной стадии, когда смолы перестают размягчаться при нагревании и набухать в растворителях, они называются *резитами* или смолами в стадии С.

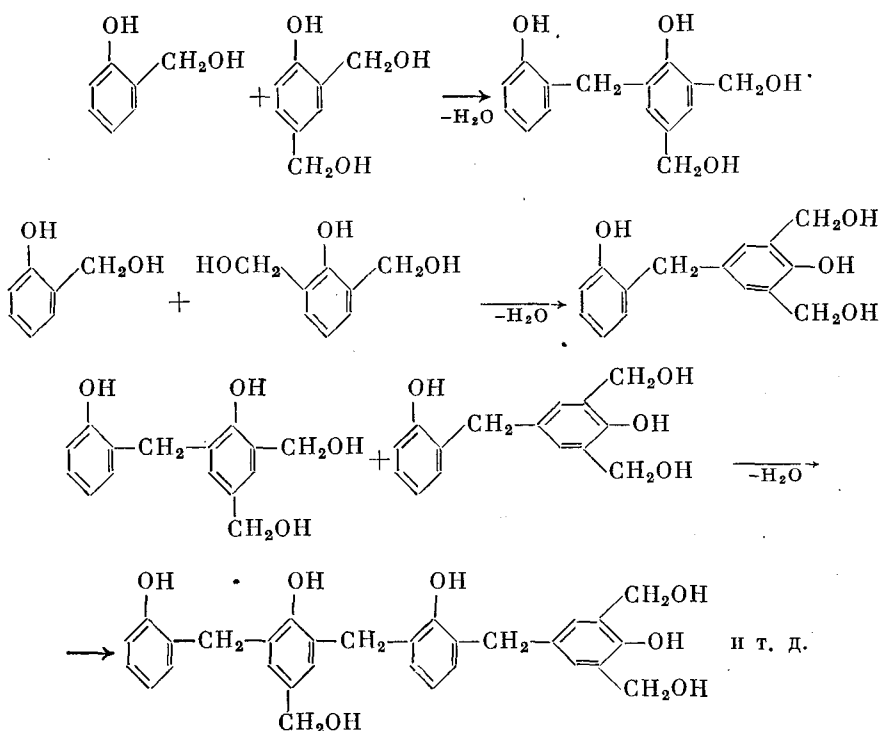
## Новолачные смолы

Новолачные смолы образуются при взаимодействии альдегидов с трифункциональными или бифункциональными фенолами; при взаимодействии формальдегида с трифункциональными фенолами — только с избытком фенола; при применении бифункциональных фенолов новолачные смолы образуются и с избытком формальдегида.

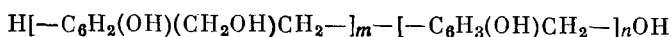




Фенолоспирты в щелочной среде при температурах выше 70 °С реагируют между собой с образованием резола по схеме:



В общем виде формула резолов может быть записана следующим образом:

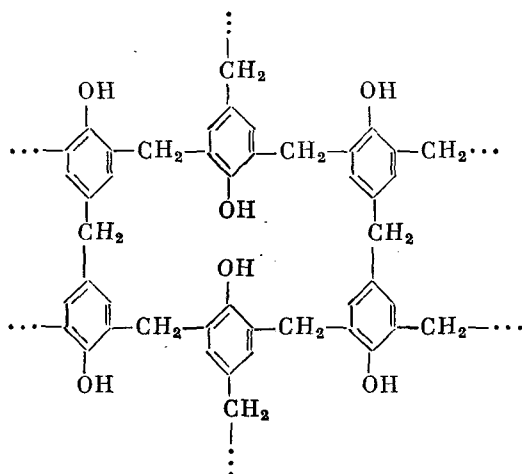


$m + n$  — находится в пределах от 4 до 10;

$n$  — величина, определяющая число метилольных групп, может быть в интервале от 2 до 5.

Резольная смола представляет собой смесь сравнительно низкомолекулярных соединений с молекулярным весом от 400 до 1000.

При нагревании резолов происходит конденсация молекул с образованием большого числа поперечных связей, при этом получается резит, строение которого можно представить следующим образом:



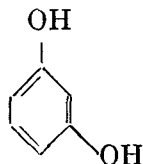
Резит содержит больше поперечных связей, чем резитол. Пространственная структура резита образуется не только метиленовыми мостиками, но и водородными связями. При длительном нагревании свободные метилольные группы резита реагируют друг с другом, при этом образуются дополнительные химические связи. Реакция между двумя метилольными группами приводит к образованию метиленэфирных мостиков  $\text{—R—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—R'}$ .

### ФЕНОЛОАНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Широкое промышленное применение получили смолы, образовавшиеся в результате совместной поликонденсации с формальдегидом смеси фенола и анилина. На основе резольных фенолоанилиноформальдегидных смол получают разные марки резольных пресс-порошков, изделия из которых отличаются хорошими диэлектрическими свойствами и низким водопоглощением.

### РЕЗОРЦИНОВЫЕ СМОЛЫ

Из числа двухатомных фенолов только резорцин



является трифункциональным соединением, поэтому из него могут быть получены смолы резольного типа. Реакция между резорцином и формальдегидом протекает достаточно энергично и без катализатора. Конденсацией смеси резорцина, фенола и формальдегида тоже

могут быть получены смолы резольного типа. Резорцинофенолоформальдегидные смолы отверждаются при незначительном нагревании и даже на холоду. Отвержденные резорциновые смолы характеризуются сравнительно с отвержденными фенолоформальдегидными смолами более высокими значениями диэлектрических показателей, теплостойкости и твердости.

На основе резорциноформальдегидных смол изготавливают лаки и клеи. Одна из марок резорциноформальдегидного лака успешно применяется в шинной промышленности, применение этого лака упрощает технологию пропитки шинного корда и увеличивает износостойкость шин.

## **ФЕНОЛОФУРФУРОЛЬНЫЕ СМОЛЫ**

Смолы с ценными техническими свойствами получают при конденсации фенолов с фурфуролом. При конденсации фенолов с фурфуролом одновременно протекает и полимеризация фурфурола, поэтому в реакционную смесь вводят избыток фурфурола. Катализатором реакции поликонденсации может служить едкий натр или смесь едкого натра с гидроокисью бария. Кроме фенола для получения смол используют его смеси с крезолом. Фенолофурфурольные смолы при 130—150 °С отверждаются медленно, при 180—200 °С скорость отверждения этих смол выше, чем фенолоформальдегидных. Фенолофурфурольные и фенолокрезолофурфурольные смолы применяют для изготовления некоторых марок пресс-порошков, характеризующихся хорошей текучестью.

## **СОВМЕЩЕННЫЕ СМОЛЫ**

Для некоторых целей применяются смолы, представляющие собой продукты совмещения фенолоформальдегидных смол с другими полимерами.

В качестве связующего для получения пресс-порошков с повышенными водо- и химической стойкостью применяют фенолоформальдегидные смолы, совмещенные с поливинилхлоридом; пресс-порошки с высокой ударной вязкостью получают на фенолоформальдегидных смолах, совмещенных с бутадиен-нитрильным каучуком, пресс-порошки для изделий, подвергающихся действию токов средней частоты и высоких напряжений, изготавливают на фенолоформальдегидной смоле, совмещенной с полиамидами.

Резольные смолы, совмещенные с поливинилбутиралем, представляют собой клеи с высокой адгезией.

Для получения лаковых покрытий с высокими кислото- и щелочестойкостью и слоистых пластиков с повышенной термостойкостью используют совмещенные фенолоформальдегидные смолы с эпоксидными.

## ИСКУССТВЕННЫЕ КОПАЛЫ

Заменителем натуральных копалов \* для масляных лаков являются искусственные копалы. Их получают конденсацией фенолов с формальдегидом в присутствии канифоли с последующей этерификацией кислотных групп глицерином. В качестве фенольного сырья для производства копалов используют фенол, крезол и ксиленолы. Все марки искусственных копалов растворяются в растительных маслах, поэтому они пригодны для изготовления масляных лаков.

Малорастворимые фенолоформальдегидные смолы могут быть получены при конденсации с формальдегидом высших алкил- или арил-замещенных фенолов, например *n*-трет-бутилфенола.

## ПРОИЗВОДСТВО НОВОЛАЧНЫХ СМОЛ

Образование новолачных смол протекает в водной среде в присутствии кислых катализаторов, например соляной или щавелевой кислоты. Катализаторы оказывают влияние и на свойства смолы — цвет, светостойкость и др. Влияние катализаторов зависит не только от их химической природы, но также и от того, остаются ли они в смоле ( $H_2SO_4$ ) или удаляются из нее ( $HCl$ ) в процессе производства. Обычно образование новолачной смолы протекает при pH от 2,3 до 1,6. Эта величина pH достигается введением соляной кислоты в количестве 0,1—0,3%, щавелевой — 1,5—2,5% к фенолу. При поликонденсации фенола с формальдегидом выделяется до 150 ккал на 1 моль фенола. При применении соляной кислоты большая скорость реакции может привести к бурному кипению и выбросу реакционной массы из аппарата. Во избежание такого бурного течения процесса соляную кислоту вводят в два-три приема. В присутствии щавелевой кислоты процесс протекает более спокойно, но дольше. Новолачные смолы, полученные в присутствии щавелевой кислоты, более светлые и светостойкие.

Мольное отношение фенола к формальдегиду не должно превышать 1 : 0,9. При проведении поликонденсации в одинаковых условиях чем больше формальдегида по отношению к фенолу участвует в реакции, тем выше температура размягчения образующейся смолы, больше ее молекулярный вес и, соответственно, вязкость растворов, больше выход смолы и тем меньше в ней остается свободного фенола; одновременно возрастает скорость отверждения смолы в смеси с уротропином.

Характеристика новолачных смол, образованных при разных соотношениях формальдегида и фенола, приведена ниже:

Количество формальдегида на 100 г фенола, г**	24	26	28
Выход смолы, %	108,9	109,6	112,0

\* Натуральные копалы — ископаемые природные смолы. Применяются главным образом для варки масляных лаков, некоторые сорта — для изготовления спиртовых лаков.

\*\* При содержании формальдегида 29 г на 100 г фенола образуется резольная смола в стадии В.

Температура каплепадения по Уббелоду *, °C . . .	97,5	103,0	112,0
Скорость отверждения с 10% уротропина при 150 °C, сек . . . . .	160	80	65
Вязкость 50%-ного спиртового раствора, спз . . . . .	83	136	370
Содержание свободного фенола, % . . . . .	8,7	5,9	4,7

\* Температура, при которой происходит падение первой капли смолы из чашечки с узким отверстием вниз, нагреваемой в строго определенных условиях. Перед испытанием чашечка заполняется измельченной смолой, которая вначале расплавляется в ней, а затем охлаждается.

В промышленных условиях смолы с оптимальными свойствами получают при соотношении 26,5—27,5 г формальдегида на 100 г фенола, что соответствует мольному соотношению фенола и формальдегида  $\sim 7 : 6$ .

Однородная смесь фенола и формалина (водный раствор формальдегида) уже при образовании первичных продуктов конденсации расслаивается, поликонденсация продолжается и после разделения слоев. Глубина процесса поликонденсации влияет на глубину реакции и свойства смолы. С увеличением продолжительности поликонденсации полнее связываются фенол и формальдегид, соответственно увеличиваются выход и молекулярный вес смолы.

После окончания процесса поликонденсации смолу высушивают при нагревании, при этом удаляются вода, летучий катализатор и часть непрореагировавших компонентов — фенол и формальдегид, одновременно углубляется процесс поликонденсации. От температуры, при которой заканчивается сушка, зависят молекулярный вес смолы и температура каплепадения, с увеличением конечной температуры сушки они растут.

## Сырье

В качестве фенольного сырья для производства фенолоформальдегидных новолачных смол обычно используются: фенол; смеси фенола с крезолом; фенольная фракция каменноугольной смолы и смеси фенола с ксиленолами, например в соотношении 60 : 40.

## Технологический процесс

Новолачные смолы могут быть изготовлены периодическим или непрерывным методом.

**Периодический метод.** Основные стадии производства: 1) подготовка сырья; 2) приготовление смеси фенола с формальдегидом; 3) конденсация; 4) сушка смолы под вакуумом; 5) охлаждение смолы. Конденсацию и сушку смолы проводят в одном аппарате, в нем же готовят и смесь фенола с формальдегидом. Схема производства новолачных фенолоформальдегидных смол периодическим методом приведена на рис. 83.

Исходное сырье из цеховых хранилищ центробежными насосами подают в весовые мерники 1—6, из которых оно самотеком сливается



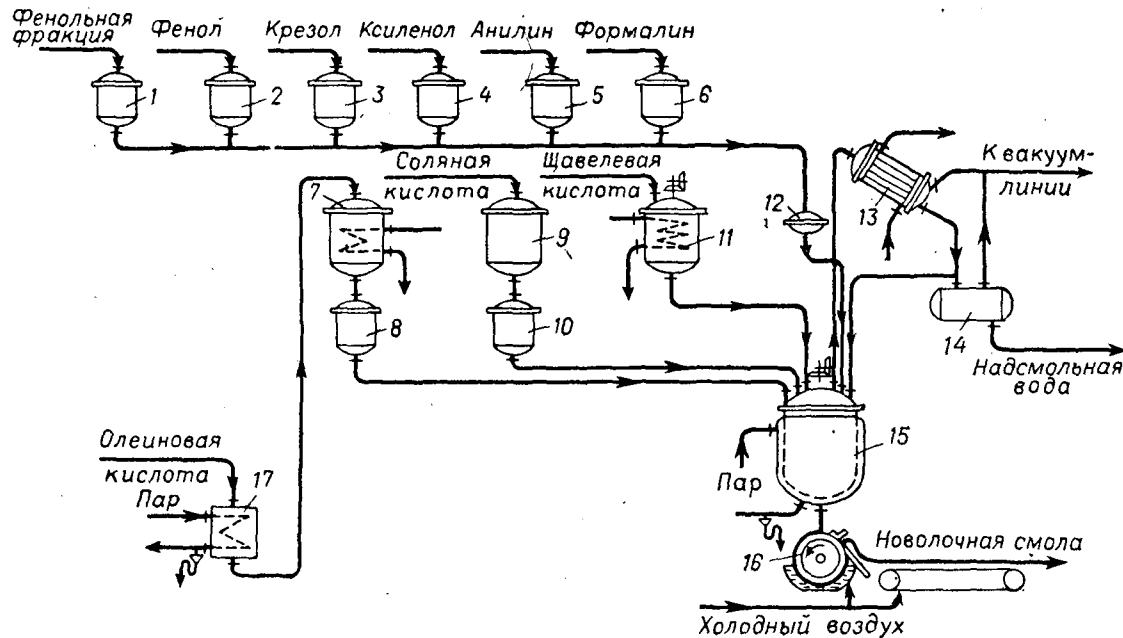


Рис. 83. Схема процесса производства новолачных фенолоформальдегидных смол периодическим методом:

1—6, 10 — весовой мерник; 7, 9 — напорный бак; 8 — мерник для олеиновой кислоты; 11 — аппарат для растворения щавелевой кислоты; 12 — фильтр; 13 — холодильник; 14 — сборник надсмольной воды; 15 — варочно-сушильный аппарат; 16 — охлаждающий барабан; 17 — плавитель олеиновой кислоты.

в варочно-сушильный аппарат 15; соляную кислоту загружают в аппарат 15 из напорного бака 9 через весовой мерник 10; при применении в качестве катализатора щавелевой кислоты ее предварительно растворяют в аппарате 11.

При изготовлении смол для пресс-порошков в аппарат 15 на стадии сушки вводят олеиновую кислоту, которая нагревается в плавителе 17, а из него через напорную емкость 7 и весовой мерник 8 сливается в варочно-сушильный аппарат 15. Коэффициент заполнения этого аппарата 0,7. Варочно-сушильный аппарат соединен с холодильником 13, который может работать как прямой или обратный. Надсмольные воды, отделяющиеся при сушке смолы, конденсируются и собираются в сборнике 14. После сушки готовую смолу сливают тонким слоем на охлаждающий барабан 16. Охлажденная хрупкая смола срезается ножом и при этом разламывается на тонкие пластинки. Окончательно смола охлаждается воздухом на транспортере.

После загрузки фенола и формалина в варочно-сушильный аппарат в него сливают половину заданного количества соляной кислоты и смесь перемешивают 10 мин, после чего определяют величину рН, и при отклонении от установленной нормы (1,6—2,3) корректируют кислотность среды. Смесь нагревают в варочно-сушильном аппарате в течение 30—45 мин до 70—75 °С при работающей мешалке, затем внешний обогрев прекращают, и дальнейший подъем температуры происходит за счет тепла, выделяющегося при поликонденсации фенола с формальдегидом. На этой стадии процесса реакционная масса расслаивается на нижний, смоляной слой и верхний, водный (надсмольные воды, содержащие непрореагировавшие фенол и формальдегид). Когда температура реакционной массы достигнет 90 °С, останавливают мешалку и в рубашку подают охлаждающую воду, во избежание чрезмерно бурного течения процесса. Когда реакционная масса начинает равномерно кипеть, прекращают охлаждение аппарата, включают мешалку и добавляют вторую порцию соляной кислоты. Через 10—15 мин после добавления второй порции кислоты интенсивность процесса уменьшается и аппарат снова начинают нагревать паром, поступающим в рубашку. Во время процесса поликонденсации холодильник варочного агрегата работает как обратный. После окончания стадии поликонденсации смолу сушат, при этом из реакционной массы удаляются все летучие компоненты: вода, метанол, содержащийся в формалине, непрореагировавшие фенол и формальдегид и катализатор. Перед началом сушки холодильник варочного аппарата переключают на прямой. Сушат смолу под вакуумом, постепенно увеличивая глубину вакуума и доводя его к концу сушки примерно до 700 мм рт. ст.

В процессе сушки температуру смолы постепенно повышают до 135—140 °С. После удаления летучих компонентов смолу выдерживают при повышенной температуре до достижения заданной температуры каплепадения. Для получения стандартных смол процесс производства должен протекать по заданному температурному режиму, например изображенному на рис. 84.

В смолах, полученных по описанному режиму, содержится до 9% свободного фенола. Для получения смол с содержанием свободного фенола не выше 0,1% в процессе сушки вводится дополнительная операция — пропарка смолы острым паром. Ее проводят после первой стадии сушки. Когда отогнано основное количество воды, в аппарат подают острый пар, при этом отгоняется свободный фенол, содержащийся в смоле. Пропарку острым паром ведут под вакуумом.

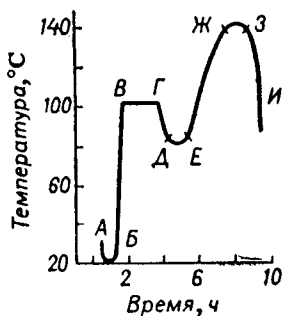


Рис. 84. Температурная кривая варки и сушки новолачной смолы:

АБ — загрузка сырья и перемешивание с катализатором; БВ — нагревание до кипения; ВГ — период кипения; ГД — охлаждение под вакуумом; ДЕ — сушка при постоянной температуре; ЕЖ — подъем температуры; ЖЗ — период максимальной температуры; ЗИ — выгрузка смолы и осмотр котла.

После окончания пропарки смолу сушат до заданной температуры каплепадения.

Все приборы управления процессом, протекающим в варочном аппарате, сосредоточены на щите.

Выход новолачной фенолоформальдегидной смолы по отношению к фенолу составляет 105—110%. Отходами производства являются надсмольные воды, в которых содержится ~4% фенола, ~2,5% формальдегида и метанол, содержащийся в формалине. Количество надсмольных вод на 1 т смолы составляет примерно 640 кг. Рационального метода утилизации надсмольных вод нет, так же как нет и рационального способа глубокой очистки этих вод, после которой их можно было бы сливать в канализационные системы, поэтому надсмольные воды целесообразно сжигать в специальных печах.

Основным аппаратом в производстве новолачных смол является варочно-сушильный аппарат (моноаппарат). В промышленности используют варочно-сушильные аппараты емкостью 5,5 м<sup>3</sup>, в проектах новых производств предусмотрена установка аппаратов емкостью 10 м<sup>3</sup>. Варочно-сушильные аппараты изготавливают из меди, нержавеющей стали или биметаллов — углеродистой стали, плакированной медью, нержавеющей сталью или никелем. Внутри аппарата установлена якорная мешалка, вращающаяся со скоростью 27—30 об/мин. Допустимое рабочее давление в аппарате 0,7 ат (изб.). Паровая рубашка рассчитана на рабочее давление 20 ат (изб.). На аппарате установлено предохранительное устройство, которое срабатывает, когда давление в аппарате превысит допустимую величину.

Непрерывный метод. Одна из возможных схем производства новолачных смол непрерывным методом изображена на рис. 85. Дозировка фенола и формалина в верхнюю царгу реакционного аппарата колонного типа, снабженного мешалкой, производится непрерывно дозировочными насосами. Исходные компоненты могут загружаться и в смеси, в этом случае фенол и формалин предварительно перемешивают в смесителе. Соляную кислоту вводят во все царги колонны. Система дозирования оснащена средствами кон-

троля и регулирования расхода сырья. Загрузку сырья в колонну и выгрузку из нее новолачной эмульсии поддерживают на постоянном уровне.

Поликонденсация протекает при кипении. Реакционная масса стекает из одной секции колонны в другую по переточным трубам, расположенным снаружи колонны. Объемы над жидкими фазами во всех секциях соединены между собой и с общим обратным холодильником 2. Эмульсию новолачной смолы непрерывно выгружают из нижней части колонны во флорентийский сосуд, в котором смола отделяется от надсмольных вод, и затем самотеком поступает в промежуточную емкость, откуда шестеренчатым насосом 5 перекачивается в трубчатый теплообменник 6 на сушку. В определенной зоне за счет большой скорости движения потока (пар — смола) смола распределяется в трубках теплообменника в форме тонкой кольцевой пленки, поэтому сушка протекает очень быстро, ее продолжительность не превышает 1 мин.

Высушенную смолу направляют в смолоприемник-стандартизатор 7, оборудованный якорной мешалкой. Пары из смолоприемника, содержащие значительное количество фенола, конденсируются в холодильнике 1, конденсат из этого холодильника возвращают в производственный цикл. Смолоприемник-стандартизатор служит одновременно емкостью, в которой усредняются показатели смолы. Из смолоприемника расплавленную смолу непрерывно сливают на охлаждающий барабан. Охлажденную хрупкую смолу срезают ножом, при этом она разламывается на тонкие пластинки.

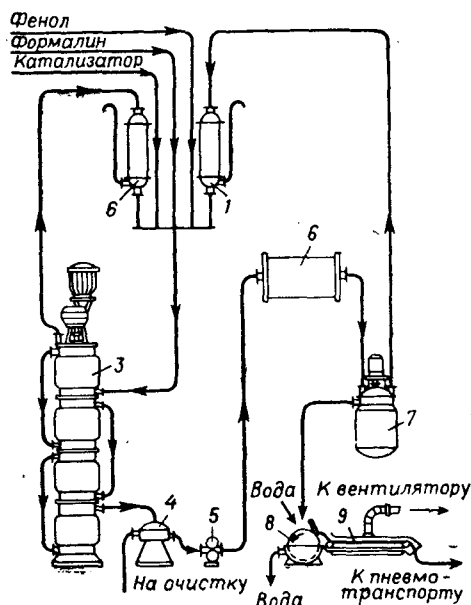


Рис. 85. Схема процесса производства новолачных смол непрерывным методом: 1 — холодильник для паров, выделяющихся из смолоприемника; 2 — холодильник для паров, выделяющихся из секций колонны; 3 — колонна; 4 — сепаратор для отделения смолы от надсмольных вод; 5 — насос; 6 — трубчатый сушильный аппарат; 7 — смолоприемник; 8 — охлаждающий барабан; 9 — транспортер.

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВОЛАЧНЫХ СМОЛ

Новолачные смолы применяются главным образом для производства пресс-порошков, абразивных изделий (пудвербакелит) и спиртовых лаков. Они используются также для производства газонаполненных материалов.

Основными показателями, которыми характеризуются новолачные фенолоформальдегидные смолы для пресс-порошков, являются: температура плавления (температура каплепадения по Уббелюде); молекулярный вес, характеризуемый вязкостью 50%-ного спиртового раствора; скорость отверждения с 10% уротропина при 150 °С; содержание свободного фенола.

Различие в свойствах смол разных марок существенно сказывается на условиях переработки пресс-порошков и физико-механических свойствах изделий. Большое влияние на свойства пресс-порошков оказывает активность фенольного сырья, из которого была изготовлена новолачная смола; чем меньше содержание трифункциональных компонентов в фенольном сырье, тем ниже теплостойкость, водостойкость и скорость прессования новолачных пресс-материалов. Фенолокрезольные и фенолоксиленольные смолы, полученные из смесей изомеров крезолов и ксиленолов, в том числе и бифункциональных, обладают по сравнению с фенольными смолами пониженной скоростью отверждения, поэтому прессовочные материалы на основе этих смол требуют более продолжительной выдержки, чем пресс-материалы на основе фенольных смол.

Для производства абразивных изделий применяется тонкоизмельченная фенолоформальдегидная смола, которая в смеси с уротропином выпускается под названием пульвербакелит. Новолачная смола и дитол используется для приготовления спиртовых лаков, она отличается от других марок фенольных смол более высокой стойкостью к действию света и более светлой окраской. Эта смола изготавливается со щавелевой кислотой в качестве катализатора. Она содержит небольшое количество свободного фенола.

## ПРОИЗВОДСТВО РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ

Резольные смолы получают при соотношении фенола и формальдегида близком к эквимолекулярному или при некотором избытке формальдегида. Влияние отношения фенола к формальдегиду на свойства и выход смолы приведено ниже:

Мольное отношение фенола к формальдегиду . . . . .	5:4	5:5	5:6	5:7
Выход смолы (в расчете на фенол), %	112	118	122	126
Температура каплепадения по Уббелюде, °С . . . . .	42	50	65	66
Скорость отверждения при 150 °С, сек	160	98	100	96
Вязкость 50%-ного раствора <i>спз</i> . . . .	23.0	39.5	42.0	42.5
Содержание свободного фенола, % . . . .	24.3	16.8	15.5	14.8

С увеличением количества формальдегида повышается температура каплепадения, вязкость и скорость отверждения, снижается содержание свободного фенола и увеличивается выход смолы.

Реакция поликонденсации проводится при  $\text{pH} > 7$  в присутствии щелочных катализаторов:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Наиболее распространенный из перечисленных катализаторов —  $\text{NH}_4\text{OH}$  в виде

25%-ной аммиачной воды. Количество тепла, выделяющееся при поликонденсации, 80—100 ккал на 1 моль фенола. Это меньше, чем при образовании новолачных смол, поэтому процесс образования резольных смол протекает менее бурно, чем новолачных, и катализатор вводится в реакционную смесь в один прием. Скорость поликонденсации пропорциональна концентрации катализатора.

От строения фенола, образующего резольную смолу, зависят скорость поликонденсации и термореактивность смолы, характеризующаяся скоростью отверждения. Термореактивность резольной смолы тем выше, чем больше концентрация трифункциональных компонентов в фенольном сырье. Присутствие в смоле термоплавких менее полярных компонентов, которые образуются, например, при конденсации *n*-крезола, содержащегося в трикрезоле, улучшает механические и электрические свойства. Эти компоненты действуют в отвержденной смоле как пластификаторы.

Резольные смолы, в зависимости от соотношения фенола и формальдегида, характера катализатора и режима сушки, могут быть твердыми и жидкими, в виде лаков и фенолоспиртов. Производство твердых смол сложнее, чем жидких, благодаря склонности резольных смол переходить в состояние резитола и резита при конденсации и сушке. Резольные смолы при высоких температурах (150—180 °C) отверждаются медленнее, чем новолачные смолы в смеси с уротропином, но при низких температурах (80—120 °C) они переходят в состояние резитола быстрее, чем новолачные смолы с уротропином. Температура каплепадения твердых резольных смол ниже, чем твердых новолачных, содержание свободного фенола обычно выше: твердые резолы содержат до 12%, жидкие до 20% свободного фенола.

Некоторое количество свободного фенола может оказывать благоприятное влияние, так как оно улучшает текучесть смолы и гибкость пленок после отверждения, но значительное количество свободного фенола уменьшает скорость отверждения и ухудшает физико-химические свойства материалов, изготовленных на таких смолах.

## Сырье

В качестве фенольного сырья для производства резольных смол применяют преимущественно фенол, фенольную фракцию, смеси фенола с анилином и трикрезол. Ценность трикрезолов определяется содержанием в них *m*-крезола. В качестве альдегидного компонента в производстве резольных смол применяется только формальдегид.

## Технологический процесс

Основные стадии процесса производства резольных смол: 1) подготовка сырья; 2) приготовление смеси; 3) поликонденсация; 4) сушка смолы. Подготовка сырья и приготовление смеси проводятся так же, как и при изготовлении новолачных смол. В процессе

конденсации расслоение реакционной массы протекает не столь отчетливо, как при получении новолачных смол, а в некоторых случаях и не происходит совсем.

Твердые смолы и лаки могут быть получены из реакционных смесей разного состава, например (в вес. ч.):

1. Фенол . . . . .	100	2. Трикрезол . . . . .	100
Формальдегид . . .	37	Формальдегид . . .	30
Аммиак . . . . .	1—1,5	Аммиак . . . . .	1—1,5

Для получения фенолоанилиноформальдегидных смол отношение фенола к формальдегиду можно варьировать в широких пределах — от 10 до 100 вес. ч. анилина на 100 вес. ч. фенола, например (в вес. ч.):

Фенол . . . . .	100
Анилин . . . . .	55
Формальдегид . . . . .	51,8
Аммиак . . . . .	1,5

Установка для производства резольных смол изображена на рис. 86. Исходное сырье из емкостей 1—4 сливают через весовые мерники 5 в варочно-сушильный аппарат 7, к которому присоединен холодильник 6, в процессе поликонденсации работающий как обратный, а при вакуум-сушке — как прямой. В зависимости от типа получаемой смолы (твердая, жидкая, спиртовой раствор) после сушки проводятся следующие операции.

Твердую резольную смолу сливают в вагоны-холодильники и охлаждают в них. Вагон-холодильник имеет вид фильтр-пресса, он состоит из комплекта полых металлических плит, охлаждаемых изнутри водой. Боковые и нижние части плит в 3 раза толще средней части; когда плиты прижимаются друг к другу, то в средней части образуются зазоры, в которые сливается смола. Охлажденную смолу измельчают в дробилке.

Лаки получают растворением высушенной смолы в варочно-сушильном аппарате; после охлаждения их сливают в сборник 8.

Жидкие смолы охлаждают в варочно-сушильном аппарате и сливают в сборник 8.

После загрузки сырья реакционную смесь нагревают до 65—75° С паром, поступающим в рубашку аппарата, затем подачу пара прекращают, и дальнейший разогрев реакционной массы до кипения происходит за счет тепла реакции конденсации. Реакционную массу выдерживают при температуре кипения заданное время.

После окончания процесса конденсации постепенно включают вакуум и сушат смолу. Конец сушки твердых смол определяют по скорости отверждения. Для этого при достижении 90—95° С отбирают пробы смолы, например, через каждые 10 мин.

Выход резольной смолы по отношению к фенолу составляет 110—130%.

Для производства резольных смол пригодны аппараты, изготовленные из углеродистой стали.

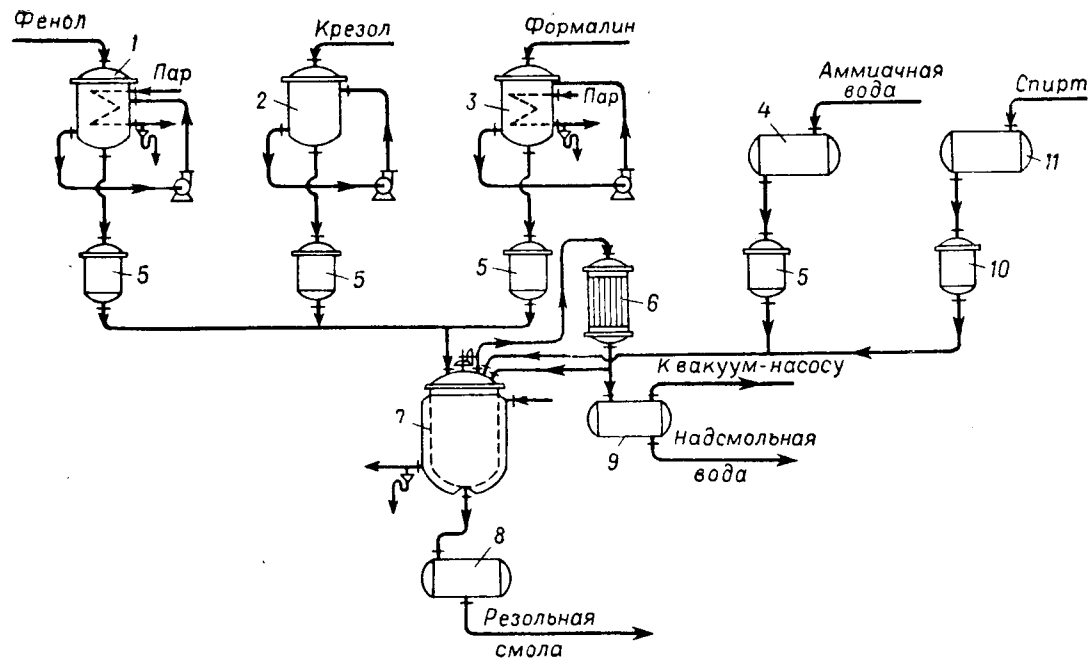


Рис. 86. Схема процесса производства резольной фенолоформальдегидной смолы:

1 — емкость для хранения фенола; 2 — емкость для хранения крезоло; 3 — емкость для хранения формалина; 4 — емкость для хранения аммиачной воды; 5 — мерники; 6 — холодильник; 7 — варочно-сушильный аппарат; 8 — сборник раствора смолы; 9 — сборник надсмольных вод; 10 — мерник спирта; 11 — емкость для хранения спирта.



Жидкие резольные смолы могут различаться между собой содержанием воды и совместимостью с ней. Типичными представителями жидких смол являются эмульсионные смолы. Эмульсионные резольные смолы изготавливают из смесей разного состава, например (в вес. ч.):

Смола 21	Смола 22	Смола К-6
Фенол . . . . . 100	Трикрезол . . . 100	Фенол . . . . . 100
Формальдегид . . 37	Формальдегид . . 37	Формальдегид . . 40.5
Аммиак . . . . . 1.5	Гидроокись бария 1.0	Едкий натр . . . . 1

Процесс изготовления эмульсионной резольной смолы состоит из следующих основных стадий: 1) подготовка сырья; 2) приготовление смеси; 3) конденсация фенолов с формальдегидом; 4) выдержка смолы до достижения заданной вязкости; 5) сушка. Фенолоформальдегидную резольную смолу 21 изготавливают следующим образом: сырье дозируют с помощью весовых мерников и загружают в варочно-сушильный аппарат, в котором его тщательно перемешивают вместе с катализатором. Затем смесь нагревают до 65 °С паром, поступающим в рубашку аппарата, после чего подачу пара прекращают, и дальнейший нагрев смеси до кипения происходит за счет тепла, выделяющегося при конденсации фенолов с формальдегидом.

Конденсация при температуре кипения продолжается 20—35 мин. После окончания периода конденсации при кипении в аппарате создают вакуум, температура реакционной массы снижается до 70—80 °С, одновременно происходит частичное испарение влаги. При указанной температуре смолу выдерживают до достижения заданной вязкости, для смолы 21 эта величина должна быть не менее 500 *спз*. Во избежание самопроизвольной дальнейшей конденсации смол при хранении их держат в охлаждаемых емкостях.

### Производство фенолоспиртов

Фенолоспирты представляют собой первичные продукты конденсации фенола с формальдегидом резольного типа. Фенолоспирты изготавливают из смесей фенола и формальдегида в мольном отношении 1 : 1,5—1 : 2,3. В качестве катализатора применяют NaOH в количестве 1,5—3 вес. ч. на 100 вес. ч. фенола.

Производство фенолоспиртов может быть организовано периодическим или непрерывным методом. При периодическом методе пригодна аппаратура, используемая для производства резольных смол. Процесс производства фенолоспиртов периодическим методом состоит из следующих основных стадий: 1) подготовка сырья; 2) составление реакционных смесей; 3) конденсация фенола с формальдегидом. Стадии подготовки сырья и составления смеси осуществляются так же как это принято в производстве других типов фенолоформальдегидных смол. Конденсацию ведут при подогреве смеси до 40 °С, затем внешний подогрев прекращают, и дальнейший нагрев происходит за

счет тепла реакции; при 80 °C реакционную смесь выдерживают в течение нескольких часов. После окончания процесса конденсации раствор фенолоспиртов охлаждают до 30 °C и сливают. В полученных фенолоспиртах содержится около 50% воды.

По одному из разработанных непрерывных методов производства фенолоспиртов конденсацию проводят в аппарате трубчатого типа, под давлением, при 100 °C, в течение 8—10 мин; охлаждается смола в кожухотрубном теплообменнике.

### СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ

Свойства резольных смол зависят главным образом от характера фенольного сырья: от концентрации в нем трифункциональных фенолов и полярности фенолов. Из резольной смолы на основе фенола получают материалы, которые обладают большими скоростью прессования, теплостойкостью, твердостью и прочностью, чем смолы, изготовленные на другом фенольном сырье. Электрические свойства и водостойкость смол зависят от полярности фенолов: чем выше полярность фенолов, тем ниже эти свойства у смол, полученных на их основе.

Полярность фенола выше, чем полярность крезолов, поэтому смолы на крезолах обладают лучшими диэлектрическими свойствами и более высокой водостойкостью, чем смолы на основе фенола. Смолы, полученные конденсацией формальдегида со смесью фенолов с анилином, обладают еще более высокими значениями диэлектрических свойств, так как анилин понижает полярность смолы.

Резольные смолы применяют преимущественно для производства материалов, к которым предъявляются высокие требования по водостойкости, химической стойкости и диэлектрическим свойствам; они превосходят по этим показателям материалы на основе новолачных смол.

При хранении резольных смол в них самопроизвольно протекают процессы сшивки, поэтому для каждого типа смолы установлены допустимые сроки хранения.

Качество резольных смол контролируют по скорости отверждения и содержанию свободного фенола. В твердых смолах дополнительно определяют температуру каплепадения и содержание влаги, а в жидких — вязкость.

Резольные смолы используют для производства пресс-порошков (твердые смолы), прессовочных материалов с волокнистыми наполнителями и слоистых пластиков на основе разных тканей, бумаги и дресины.

Резольные смолы нашли применение и для ряда других назначений, из них изготавливают: бакелитовые лаки, широко используемые для антикоррозионных покрытий; стойкие к агрессивным средам материалы, наполненные углем и графитом; литые смолы (неолейкорит и литой карболит); клеи на фенолоформальдегидной основе и смещенных смолах (с поливинилбутиралем, эпоксидными смолами и др.) и замазки, стойкие к действию агрессивных сред.

Фенолоспирты применяются для изготовления теплоизоляционных материалов и изделий (минераловаты, матов, плит — жестких и полужестких — цилиндров и др.), а также для пропитки наполнителей, предназначенных для изготовления пресс-материалов с улучшенными свойствами.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В производстве фенольных смол применяются материалы оказывающие токсическое действие на организм человека.

**Ф е н о л** — сильный яд. Он вызывает раздражение дыхательных путей; при длительном воздействии на организм наступает общее отравление — тошнота, общая мышечная слабость, расстройство пищеварения. При попадании на ткани человека фенол оказывает сильно раздражающее и прижигающее действие.

Предельно допустимая концентрация паров фенола в воздухе 0,005 мг/л.

Температура вспышки фенола 85 °С, температура самовоспламенения 395 °С.

**Ф о р м а л ь д е г и д** — ядовитый газ. Он раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз; оказывает токсическое действие на нервную систему человека.

Предельно допустимая концентрация формальдегида в воздухе 0,005 мг/л.

Формальдегид — горючий, взрывоопасный газ, его температура самовоспламенения 430 °С.

**А н и л и н** — яд. Он действует преимущественно на кровь и нервную систему человека. Отравления могут произойти при вдыхании паров и попадании жидкого анилина на кожу. Предельно допустимая концентрация паров анилина в воздухе 0,005 мг/л.

Фенолоформальдегидные смолы действуют на кожу, они вызывают дерматиты и экземы.

В производстве фенольных смол пожароопасны фенол, крезол, ксиленолы, анилин, параформ и органические растворители; взрывоопасны смеси паров органических растворителей и газообразного формальдегида с воздухом при определенных концентрациях этих веществ в воздухе.

Аппараты для производства фенолоформальдегидных полимеров должны быть оборудованы предохранительными клапанами, сообщающимися с атмосферой.

Производственные помещения должны быть оснащены вентиляционными системами, обеспечивающими не менее чем 10-кратный воздухообмен.

## ПЛАСТМАССЫ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ (ФЕНОПЛАСТЫ)

Пластмассы на основе фенолоальдегидных смол могут быть разделены на два основных класса: 1) прессовочные материалы и 2) слоистые пластики.

Прессовочные материалы в зависимости от характера наполнителя делятся на группы:

- 1) пресс-порошки — наполнитель древесная мука или мелкодисперсные минеральные и органические наполнители или их смеси;
- 2) волокниты — наполнитель хлопковая целлюлоза;
- 3) асбоволокниты или асбомассы — наполнитель асбест, иногда в смеси с латунной стружкой и другими наполнителями;
- 4) стекловолокниты — наполнитель стекловоллокло;
- 5) древесная пресс-крошка — наполнитель измельченные отходы древесного шпона в производстве слоистых пластиков и отходы других пластиков, наполненных древесиной;
- 6) текстолитовая крошка — наполнитель кусочки ткани из органических волокон.

### ПРЕСС-ПОРОШКИ

Пресс-порошки выпускаются в промышленном масштабе в широком ассортименте (~100 марок). Они могут быть систематизированы по нескольким признакам: по поведению смолы при термической обработке; по виду сырья, из которого изготовлены смолы, и по назначению.

По поведению смолы при термической обработке пресс-порошки делятся на два класса: новолачные и резольные.

По виду сырья, из которого изготовлены смолы, основными группами являются: 1) фенолоформальдегидные, полученные конденсацией как индивидуальных фенолов, так и их смесей (фенол, крезолы, ксиленолы и резорцин) с формальдегидом; 2) фенолоанилиноформальдегидные, полученные конденсацией с формальдегидом фенола и анилина; 3) фенолофурфурольные, полученные конденсацией фенолов с фурфуролом; 4) фенолоформальдегидные, модифицированные полимерами, например каучуком (ФКП), поливинилхлоридом (фенолит), полиамидами.

По назначению пресс-порошки делятся на следующие основные группы:

- общетехнического назначения;
- общетехнического назначения улучшенные;
- общетехнического назначения с повышенной ударной прочностью (модифицированные каучуком);
- специальные безаммиачные: а) с органическими наполнителями и б) с минеральными наполнителями (для изделий с серебряной арматурой);

электроизоляционные;  
высокочастотные;  
влагохимстойкие: а) кислотостойкие и б) щелочестойкие;  
ударопрочные: а) с органическим наполнителем и б) с минеральным наполнителем;

жаростойкие: а) для электроустановочных изделий, б) для высокочастотных изделий и в) для полупроводников.

Основные компоненты пресс-порошков: смолы, наполнители, отвердители, смазки и красители.

Марки пресс-порошков обозначают буквенными и цифровыми индексами, например К-18-2, где К — композиция; 18 — индекс новолачной фенолоформальдегидной смолы; 2 — индекс наполнителя (древесная мука).

**С м о л ы.** Для производства новолачных пресс-порошков применяют твердые смолы, преимущественно фенолоформальдегидные и фенолоксиленолоформальдегидные.

Резольные пресс-порошки изготавливают на смолах из разного фенольного сырья: фенолоформальдегидные, крезолоформальдегидные, фенолокрезолоформальдегидные и фенолоанилиноформальдегидные.

Резольные смолы применяют для производства пресс-порошков с более высокими, по сравнению с новолачными пресс-порошками, диэлектрическими свойствами, водостойкостью и химической стойкостью; наиболее высокими значениями этих показателей обладают пресс-порошки на основе фенолоанилиноформальдегидных смол.

**Н а п о л н и т е л и.** Наполнители — это вещества, которые диспергированы в смоле и смачиваются ею; они химически инертны по отношению к смоле. Обычно система из смолы и наполнителя прочнее самой смолы. Наполнитель в значительной степени обуславливает и другие физико-химические свойства пресс-порошков (электрические свойства, водо- и химическая стойкость и др.). Свойства пресс-порошков в большой мере зависят от химического и физического строения наполнителей и их содержания в пресс-материале. Наполнители, как правило, дешевле смол, поэтому они понижают стоимость пресс-порошков. Наполнителями могут быть как органические, так и минеральные вещества.

Основным наполнителем органического происхождения является древесная мука; ее получают измельчением еловых или сосновых опилок. В качестве минеральных наполнителей применяют мумию, каолин, тальк, кизельгур, молотый кварц, мелкий, порошкообразный асбест и др. Введением некоторых наполнителей можно изменять определенные свойства пресс-порошков, например молотая слюда и плавленый шпат повышают дугостойкость пресс-порошков, молотый графит понижает электрическое сопротивление и повышает теплопроводность и химическую стойкость, кварц улучшает электроизоляционные свойства.

**О т в е р д и т е л и.** Основным отвердителем новолачных пресс-порошков является уротропин; в резольные пресс-порошки уротро-

пин вводят для ускорения процесса отверждения. Ускоряют процесс отверждения и такие вещества, как гашеная известь, окись магния и смесь окиси магния и окиси кальция (венская известь), одновременно эти вещества уменьшают корродирующее действие пресс-порошков на пресс-формы.

**С м а з к и.** Смазки не только уменьшают прилипание пресс-порошков к пресс-формам, но и несколько повышают текучесть пресс-порошков. Широко применяют в качестве смазок олеиновую и стеариновую кислоты, а также их соли — олеаты и стеараты.

**К р а с и т е л и и п и г м е н т ы.** Красители и пигменты, используемые для окраски пресс-порошков, должны быть термостойкими и устойчивыми к действию аммиака и других веществ, выделяющихся при прессовании. Пресс-порошки черного цвета обычно окрашиваются нигрозином; для получения цветных порошков применяют минеральные (мумия, охра, литопон и др.) и органические пигменты (фталопианиновые, желтые светопрочные, красный С и др.).

### Производство новолачных пресс-порошков

Новолачные пресс-порошки изготавливают преимущественно на основе фенолоформальдегидных и фенолоксиленолоформальдегидных смол. Композиция для производства одной из основных марок новолачных пресс-порошков имеет следующий состав (в %):

Смола (фенолоформальдегидная) . . . . .	42.8
Древесная мука . . . . .	43.6
Уротропин . . . . .	6.5
Мумия . . . . .	4.4
Нигрозин . . . . .	1.1
Известь или окись магния . . . . .	0.9
Смазывающие вещества . . . . .	0.7

Для производства новолачных пресс-порошков применяют твердые смолы. Процесс производства заключается в получении однородной массы в порошкообразной или гранулированной форме. Смола в пресс-порошках пропитывает частицы наполнителя или обволакивает их тонкой пленкой.

Производство новолачных пресс-порошков может быть организовано двумя непрерывными методами: вальцовым и шнековым.

**Вальцовый метод.** Основные стадии производства новолачных пресс-порошков вальцовым методом: 1) подготовка сырья; 2) смешение всех компонентов композиции; 3) вальцевание; 4) дробление вальцованного материала; 5) измельчение дробленой массы; 6) составление партии (стандартизация); 7) расфасовка готовой продукции.

**П о д г о т о в к а с ы р ь я** состоит из следующих операций: 1) измельчение смолы; 2) измельчение некоторых минеральных наполнителей (микрослюда и асбест); 3) измельчение и рассев извести;

4) дробление уротропина; 5) приготовление смеси уротропина с известью в шаровой vibромельнице; 6) приготовление смеси каолина с пигментами; 7) просев всех компонентов перед загрузкой в смеситель.

Все названные операции механизированы; дозировка сырья осуществляется дозаторами непрерывного действия.

Смешение подготовленного сырья осуществляют в горизонтальном смесителе периодического действия; продолжительность смешения 60 мин.

Вальцевание смеси проводят на смесительных (фрикционных) вальцах. Над вальцами установлен тарельчатый дозатор, при помощи которого смесь непрерывно загружается на середину вальцов. Во время вальцевания масса непрерывно перемещается от середины к краям. После расплавления смолы на одном из валков образуется слой массы толщиной 1,5—2 мм. Во время вальцевания слой массы подрезается и переворачивается двумя ножами, симметрично укрепленными на штанге, расположенной над рабочим валком.

Один из валков нагревается до 70—90 °С, другой — до 120—130 °С. Время вальцевания — примерно 2 мин. Благодаря разной скорости вращения валков масса в зазоре подвергается усилиям сдвига и поэтому хорошо перемешивается; давление, возникающее в зазоре, способствует пропитке наполнителей смолой. Одновременно под действием тепла протекает взаимодействие смолы с уротропином — поликонденсация и частичный переход смолы в неплавкое и нерастворимое состояние. Температура и время вальцевания оказывают значительное влияние на текучесть пресс-порошка.

Вальцовым методом производится бо́льшая часть новолачных пресс-порошков, выпускаемых отечественной промышленностью.

Схема производства пресс-порошков непрерывным вальцовым методом изображена на рис. 87.

Древесная мука пневмотранспортом подается в циклон 1, оттуда в бункер 2 и через бункер-дозатор 3 в барабанный смеситель 9. Новолачная смола из бункера 5 через бункер-дозатор 6 направляется в мельницу тонкого помола 7. Измельченная смола поступает в циклон 8 и через рукавный фильтр 4 в барабанный смеситель 9; в этот же смеситель загружают дозированные количества уротропина и других компонентов. Смесь перемешивают в смесителе 9 в течение 20—30 мин и выгружают в бункер-дозатор 10, из которого подают на смесительные вальцы 11 непрерывного действия. Ленту провальцованного материала направляют в зубчатую дробилку 12, а затем в мельницу 13 тонкого помола. Тонкоизмельченный порошок транспортируют в циклон 14, из которого он самотеком выгружается в бункер-дозатор 16, а затем в барабанный смеситель-стандартизатор 17. Воздух из циклона 14 направляется в рукавный фильтр 15. В барабанном смесителе 17 порошок перемешивается, затем из него берут пробы для анализа и при необходимости корректируют состав порошка смешением с материалом, обладающим нужными показателями. Готовый пресс-порошок расфасовывается автоматом 18.

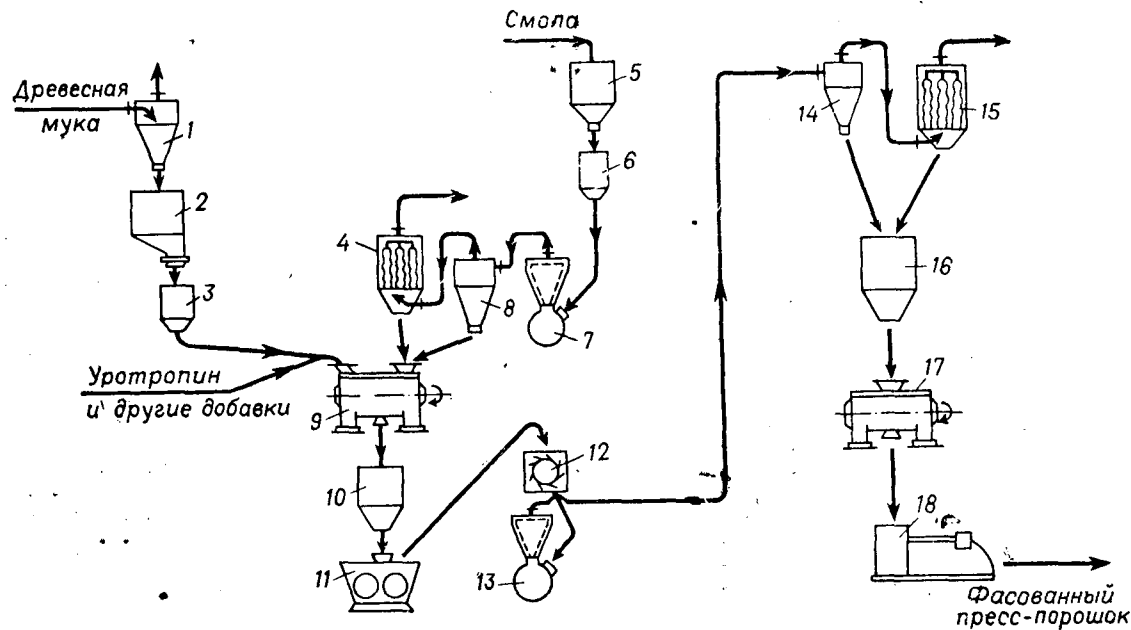


Рис. 87. Схема процесса производства новолачных пресс-порошков:

1 — циклон; 2 — бункер древесной муки; 3, 6, 10, 16 — бункеры-дозаторы; 4, 15 — рукавный фильтр; 5 — бункер для смолы; 7 — молотковая дробилка с воздушной сепарацией (мельницы тонкого помола); 8, 14 — циклоны барабанного смесителя; 11 — вальцы; 12 — зубчатая дробилка; 13 — молотковая дробилка; 17 — барабанный смеситель-стандартизатор; 18 — автомат для расфасовки.



**Шнековый метод.** Технологические схемы производства пресс-порошков вальцовым и шнековым методами отличаются только тем, что при использовании шнекового метода гомогенизация смеси производится не на вальцах, а в червячном смесителе — шнек-прессе.

Качество пресс-порошков, полученных шнековым методом, выше, чем изготовленных вальцовым методом.

### Производство резольных пресс-порошков

Пресс-порошки на основе резольных смол выпускают в широком ассортименте. Различие в свойствах разных марок резольных пресс-порошков обусловлено химическим составом смол (фенолоформальдегидные, крезолоформальдегидные, анилинофенолоформальдегидные) и наполнителей, а также соотношением между смолой и наполнителем. Основные компоненты, применяемые для производства резольных порошков: резольная смола, древесная мука, минеральные наполнители, известь, смазки, красители и уротропин; последний увеличивает скорость отверждения пресс-порошка. Состав резольных пресс-порошков разных марок обычно колеблется в следующих пределах (в вес. ч.):

Резольная смола . . .	40—50	Уротропин . . . . .	0—2
Древесная мука . . .	50—40	Известь . . . . .	3—0
Минеральный наполнитель . . . . .	0—10	Краситель . . . . .	1.5—0

В ряде марок резольных пресс-порошков основным наполнителем являются вещества минерального происхождения. Обычно в качестве наполнителей применяется несколько веществ, например:

Резольная смола . .	35—40	Древесная мука . . .	10—15
Слюда . . . . .	40—35	Кварцевая мука . . .	15—10

Основным методом производства резольных пресс-порошков на твердых смолах является вальцовый. Технологическая схема производства резольных пресс-порошков вальцовым методом аналогична схеме производства новолачных пресс-порошков этим методом.

### Свойства пресс-порошков

Механические свойства новолачных и резольных пресс-порошков с древесной мукой в качестве наполнителя представлены ниже:

	Новолачные	Резольные
Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>		
на изгиб . . . . .	500—800	500—600
разрыв . . . . .	300—500	250—350
сжатие . . . . .	1400—1800	1400—1600
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup>		
без надреза . . . . .	4—7	4—6
с надрезом . . . . .	1.8—2.2	1.6—2
Твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup> . . .	30—35	30—35

Приведенные данные свидетельствуют о том, что новолачные пресс-порошки обладают сравнительно с резольными лучшими механическими свойствами. Небольшие значения ударной вязкости характеризуют эти материалы как сравнительно хрупкие, непригодные для изготовления изделий, несущих значительные динамические напряжения. Повышенными значениями ударной вязкости обладают материалы с волокнистыми наполнителями (стекловолокно, асбест, целлюлоза) и на основе новолачных смол, совмещенных с каучуком.

На механические показатели влияет содержание в пресс-порошке древесной муки. С увеличением количества древесной муки до 50% механические свойства улучшаются, дальнейшее увеличение количества древесной муки приводит к снижению механических свойств. Замена древесной муки минеральными наполнителями ухудшает механические свойства пресс-порошков.

**Тепло- и жаростойкость.** Теплостойкость по Мартенсу новолачных пресс-порошков 110—125, резольных 100—125 °С. Теплостойкость новолачных пресс-порошков несколько выше, чем резольных. В значительной мере теплостойкость может быть повышена при замене древесной муки полностью или частично минеральными наполнителями. Теплостойкость резольных пресс-порошков только с минеральными наполнителями (кварц и слюда) повышается до 150—250 °С, с 10% древесной муки, кварцем и слюдой она достигает 150—180 °С.

Изделия из пресс-порошков можно длительное время нагревать до 100—120 °С, при этом не происходит существенного изменения их свойств. Жаростойкие прессовочные порошки выпускаются на основе новолачных смол с минеральным наполнителем (микроасбест) или смесью минерального наполнителя и древесной муки.

#### Электрические свойства:

	Новолачные	Резольные
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, ом . . . . .	$10^9$ — $10^{11}$	$5 \cdot 10^{12}$ — $5 \cdot 10^{14}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см . . . . .	$10^9$ — $10^{11}$	$5 \cdot 10^{12}$ — $5 \cdot 10^{14}$
Пробивное электрическое сопротивление, кв/мм . . . . .	7—12	10—15
Диэлектрическая постоянная . . . . .	7—10	6—7
Тангенс угла диэлектрических потерь		
при 50 гц . . . . .	0,4—0,8	0,06—0,08
при $10^6$ гц . . . . .	—	0,01—0,015

Показатели диэлектрических свойств резольных пресс-порошков выше, чем новолачных. Наиболее высокими показателями диэлектрических свойств обладают пресс-порошки на основе фенолоанилиноформальдегидных смол. Электроизоляционные и высокочастотные пресс-порошки изготавливают на резольных смолах. Минеральные наполнители оказывают существенное влияние на электрические свойства пресс-порошков, например, слюда и кварц увеличивают,

а графит уменьшает электрическое сопротивление материала. В силу указанных особенностей резольных пресс-порошков их применяют, главным образом, для изготовления изделий электротехнического назначения.

Технологические свойства пресс-порошков характеризуются следующими показателями: 1) текучестью по Рашигу, 2) временем выдержки под прессом и 3) таблетуемостью.

Текучесть пресс-порошков зависит главным образом от свойств смолы (химического характера исходного сырья, молекулярного веса, строения и содержания свободного фенола); рода наполнителя и его содержания в пресс-порошке; влажности пресс-порошка и условий его гомогенизации (температуры и продолжительности).

С увеличением содержания наполнителей текучесть пресс-порошков падает; при замене древесной муки минеральными наполнителями текучесть возрастает. Чем больше влажность пресс-порошка, тем выше его текучесть. Повышение температуры гомогенизации (вальцевания или обработки в червячном смесителе) и увеличение продолжительности гомогенизации снижает текучесть. Повышенная текучесть приводит к вытеканию материала из пресс-формы, недостаточная текучесть не позволяет заполнить всю пресс-форму материалом.

Время выдержки под прессом характеризует продолжительность прессования изделий от момента, когда пресс-порошок в форме оказался под действием давления  $300 \text{ кгс/см}^2$ , до момента, когда получают изделие без вздутий. Время выдержки определяется в секундах на 1 мм толщины стенки; для новолачных пресс-порошков общего назначения оно обычно составляет 20—45 сек; для резольных (фенольных) — 50—80 сек и фенолоанилиновых — до 150 сек.

Время выдержки пресс-порошков зависит от: 1) скорости отверждения исходных смол; 2) присутствия в составе пресс-порошков компонентов, оказывающих влияние на скорость отверждения пресс-порошков, например окисей щелочноземельных металлов, уротропина в резольных пресс-порошках; 3) условий гомогенизации пресс-порошков (температуры и продолжительности).

Резольные смолы отверждаются медленнее новолачных в смеси с уротропином, соответственно время выдержки резольных пресс-порошков выше, чем новолачных. Смолы на основе крезола, ксиленола и анилина отверждаются медленнее, чем на основе фенола. С увеличением молекулярного веса новолачных смол (ортоноволачные смолы) возрастает скорость отверждения.

Содержание уротропина в новолачных пресс-порошках, необходимое для достижения максимальной скорости прессования, зависит от свойств смолы, оптимальное содержание его составляет 10—15% от веса смолы. Пресс-порошок, обычно в форме таблеток, предварительно подогревают в высокочастотных генераторах. Новолачные пресс-порошки подогревают при  $180 \pm 10^\circ \text{C}$  в течение 3—6 мин. Прессуют их при  $180 \pm 5^\circ \text{C}$  и удельном давлении 200—500  $\text{кгс/см}^2$  в течение 5—20 сек на 1 мм толщины.

Предварительный подогрев резольных пресс-порошков проводят при 140—160 °С в течение 6—15 мин. Оптимальные условия прессования: температура 160—180 °С, удельное давление 300 ± 50 кгс/см<sup>2</sup>.

Пресс-порошки обычно загружают в пресс-формы в виде таблеток, поэтому важной характеристикой пресс-порошков является способность образовывать прочные таблетки — *таблетуемость*. Эта способность в значительной мере зависит от степени измельчения пресс-порошка и его гранулометрического состава. Присутствие пылевидной фракции ухудшает таблетуемость пресс-порошка, поэтому эта фракция отсеивается в процессе производства и возвращается в производственный цикл.

### **Фенолоформальдегидные пресс-порошки, модифицированные полимерами**

Стремление улучшить свойства фенолоформальдегидных пресс-порошков привело к разработке материалов на основе фенолоформальдегидных смол, совмещенных с другими полимерами, в которых сочетаются свойства обоих полимеров. Хрупкость изделий из фенолоформальдегидных пресс-порошков, ограничивающая их применение, была устранена разработкой пресс-порошка с повышенной ударной прочностью на основе фенолоформальдегидной новолачной смолы, совмещенной с нитрильным каучуком. Пресс-порошки с повышенной химической стойкостью получены на основе фенолоформальдегидных смол и поливинилхлорида, а с повышенными тепло-, водостойкостью и диэлектрическими свойствами — на основе фенолоформальдегидной смолы, совмещенной с полиамидными смолами.

Пресс-порошки на основе фенолоформальдегидных смол, совмещенных с нитрильным каучуком (ФКП). Связующим в этих ударопрочных пресс-порошках является новолачная смола, совмещенная с нитрильным каучуком СКН-26. На этой основе выпускают несколько марок пресс-порошков, отличающихся содержанием каучука. Получили широкое применение пресс-порошки с содержанием каучука в количестве 6—12%. С увеличением количества каучука в пресс-порошке возрастает прочность на удар.

Основные стадии процесса производства этих порошков: 1) совмещение новолачной фенолоформальдегидной смолы с каучуком; 2) измельчение совмещенного сплава; 3) гомогенизация всех компонентов смеси, образующих пресс-порошок; 4) измельчение готового продукта.

Совмещение фенолоформальдегидной смолы с каучуком должно проводиться при интенсивном механическом воздействии с одновременной термической обработкой при 150—170 °С. Специально для этой цели разработана конструкция смесителя кулачкового типа; пригодны и двухчервячные смесители.

Ударная вязкость пресс-порошков без каучука 4,5—6 кгс · см/см<sup>2</sup>, с каучуком разных марок 7—15 кгс · см/см<sup>2</sup>. Пресс-порошки ФКП

применяются для изготовления разнообразных изделий с повышенной прочностью (детали электроприборов, счетных машин, текстильные катушки и др.). Перерабатывают их в изделия прессованием в горячих пресс-формах.

**Пресс-порошки на основе фенолоформальдегидных смол и поливинилхлорида.** Отличительной особенностью этих пресс-порошков является повышенная кислото- и водостойкость. Пресс-порошки на основе новолачных фенолоформальдегидных смол и поливинилхлорида выпускают разных марок (фенолиты и декоррозиты), содержание в них поливинилхлорида находится в пределах 15—30% от веса смолы. В фенолитах в качестве наполнителей используют древесную муку, пропитанную фенолоспиртами, кизельгур, тальк, слюду, асбест, каолин, а в декоррозитах — измельченный кокс.

Основные стадии производства этих материалов: 1) смешение всех компонентов, 2) вальцевание и 3) измельчение вальцованного материала. Смешение новолачной смолы, поливинилхлорида, наполнителей, уротропина и окиси щелочноземельного металла проводят в шаровой мельнице. Фенолиты обладают повышенной кислото- и водостойкостью; декоррозиты устойчивы и к действию щелочей. Эти пресс-материалы перерабатывают в изделия прессованием в горячих пресс-формах. Из фенолитов изготавливают крышки и пробки аккумуляторных баков, изделия для промышленности искусственного волокна, предметы санитарии и гигиены и др.

**Пресс-порошки на основе фенолоформальдегидных смол и полиамидов.** Эти пресс-порошки обладают хорошей тепло- и водостойкостью, повышенной адгезией к металлам. На основе новолачной фенолоформальдегидной смолы и поликапроамида с минеральными наполнителями получены прессовочные материалы с повышенными электроизоляционными свойствами, из которых изготавливают изделия для работы в условиях повышенной влажности при воздействии повышенных электрических напряжений. На основе резольной фенолоформальдегидной смолы и полиамида с минеральным наполнителем изготавливают пресс-порошки для получения изделий с повышенной теплостойкостью и хорошими диэлектрическими показателями.

#### **ПРЕССОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВОЛОКНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

Основным недостатком пресс-порошков с порошкообразными наполнителями является хрупкость изделий, полученных из них. Низкая прочность этих материалов не позволяет изготавливать из них изделия сложной конфигурации с внутренними напряжениями, возникающими при формировании отверстий, ребер, бортиков и т. д. Увеличенной ударной прочностью обладают материалы с волокнистыми наполнителями: волокнит, асбоволокниты и асбо-массы, стекловолокониты, древлпресскрошка и текстолитовая крошка.

## Волокнит

Волокнит состоит из хлопковой целлюлозы (линтера), пропитанной резольной смолой, и содержит другие необходимые компоненты (смазки, минеральные наполнители, красители и ускорители отверждения). Изготавливают волокниты нескольких марок; типичные рецептуры имеют следующий состав (в %):

Резольная смола . . . . .	40—50
Хлопковая целлюлоза . . . .	48—43
Олеиновая кислота . . . . .	1—2
Минеральный наполнитель . .	5—10
Известь . . . . .	1

Основные стадии производства волокнитов: смешение компонентов, сушка сырой массы и составление партии.

Волокнит перерабатывают в изделия горячим прессованием. Удельное давление при прессовании волокнита выше, чем при переработке пресс-порошков. Из волокнита прессуют изделия технического назначения, например корпуса и крышки аппаратов и приборов, шестерни, маховики и др.

## Стекловолокнит

Стекловолокнит изготавливают на основе смол резольного типа и стекловолокна или стеклонитей в качестве наполнителей. В зависимости от структуры наполнителя выпускается две марки стекловолокнита: пресс-материал АГ-4 марки В — из спутанного стекловолокна и АГ-4 марки С — из нитей, покрытых связующим.

Технологический процесс производства пресс-материала АГ-4 марки В аналогичен процессу производства волокнита. Содержание смолы в материале марки В составляет  $38 \pm 2\%$ , содержание летучих колеблется в пределах 2—7%.

Пресс-материал АГ-4 марки В обладает ударной вязкостью не менее  $30 \text{ кгс} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ ; теплостойкость этого материала по Мартенсу  $\sim 280^\circ\text{C}$ . Изделия из этого материала могут эксплуатироваться при температурах от  $-60$  до  $+200^\circ\text{C}$ , кратковременно они выдерживают  $250^\circ\text{C}$ . Электроизоляционные свойства и водостойкость материала АГ-4 выше, чем волокнита. Из пресс-материала АГ-4 изготавливают изделия конструкционного и электротехнического назначения повышенной прочности.

## Асбоволокнит

В асборезольных пресс-материалах в качестве связующего применяются резольные фенолоформальдегидные смолы, в качестве наполнителя — волокнистый асбест. Асборезольные пресс-материалы выпускают разных марок. Механические свойства этих материалов зависят от сортности и структуры асбеста.

Основные стадии производства асборезольных пресс-материалов: 1) смешение; 2) таблетирование; 3) вальцевание; 4) сушка и 5) составление партий (стандартизация). Смешение проводят в двухлопастных смесителях.

Изделия из асборезольных пресс-материалов обладают высокими фрикционными свойствами, тепло- и термостойкостью. Из этих материалов изготавливают главным образом тормозные колодки, коллекторы электродвигателей и детали приборов, работающие при повышенных температурах.

## ФАОЛИТ

Фаолит представляет собой композицию на основе резольной смолы и кислотостойкого наполнителя (асбест, графит, кварцевый песок). Отвержденный фаолит используется как конструкционный материал стойкий ко всем кислым средам (кроме окисляющих); из него изготавливают аппаратуру, трубы, арматуру и другие изделия. Особое значение имеет стойкость фаолита к соляной кислоте любых концентраций и к серной кислоте низких и средних концентраций.

Производители фаолита выпускают готовые изделия и полуфабрикаты — «сырой» фаолит в форме листов, пресс-материала и замазки, из которых изготавливаются изделия на месте потребления.

Для производства фаолита применяется резольная фенолоформальдегидная смола со скоростью отверждения 1—3 мин; содержание свободного фенола в ней не должно превышать 18%.

Основные стадии производства «сырых» листов из фаолита: смешение, вальцевание и каландрование. Смешение резольной смолы с наполнителями проводят в двухлопастном смесителе при 50—60 °С в течение 30—60 мин. Гомогенизацию массы, дополнительную пропитку наполнителя и получение заготовок листов из фаолита проводят на фрикционных вальцах (фрикция 1 : 1,5). На переднем тихоходном валке температура поддерживается в пределах 70—80 °С, на заднем быстроходном 20—30 °С. В конце вальцевания масса оформляется в виде листа на поверхности холодного валька. Срезанные с вальцов заготовки посыпают с обеих сторон тальком или кизельгуром. Заготовки, полученные на вальцах, охлаждают и затем пропускают через двухвалковый каландр, при этом получают листы с гладкой поверхностью заданной толщины.

«Сырые» фаолитовые листы могут быть получены и непрерывным методом, при этом фаолитовая масса, выгруженная из смесителя, формируется в лист червячным прессом, оснащенным целевой головкой.

Фаолитовые трубы диаметром до 150 мм получают экструзией фаолитовой массы на червячном прессе, оснащенном трубной головкой; заготовка, выдавливаемая из головки, направляется на дорн, длина которого равна длине получаемой трубы. Трубы диаметром более 200 мм получают из сырых фаолитовых листов, сфор-

мованных на разъемных формах, деревянных или металлических. Изделия из фаолита формуют при комнатной температуре, без давления.

Разнообразные изделия (цилиндрические, сферические и др.) формуют вручную из листов «сырого» фаолита на деревянных или металлических формах при комнатной температуре, без давления.

Сформованные из «сырого» фаолита изделия подвергают отверждению в камерах при постепенном подъеме температуры от 60 до 130 °С в течение ~30 ч. При проведении отверждения в автоклаве под давлением значительно сокращается продолжительность процесса.

Детали запорной арматуры и центробежных насосов изготавливают методом горячего прессования в пресс-формах.

### СЛОИСТЫЕ ФЕНОПЛАСТЫ

Слоистые фенопласты, как и все слоистые пластические массы, имеют четко выраженную слоистую структуру. В качестве связующего в этих материалах применяются резольные смолы, наполнителями могут быть ткани (хлопчатобумажные, стеклянные и др.), бумага и древесный шпон. В зависимости от вида наполнителя слоистые фенопласты называются: на тканях из органических волокон — текстолитами, на тканях из стеклянных волокон — стеклотекстолитами, на тканях из асбестовых волокон — асботекстолитами, на бумаге — гетинакс и на древесном шпоне — древеснослоистые пластики.

Пластические материалы со слоистыми наполнителями выпускают в форме листов толщиной 0,5—2 мм, пластин толщиной 2—8 мм и плит толщиной более 8 мм.

Свойства слоистых пластиков зависят главным образом от характера смолы и наполнителя и соотношения между ними, в меньшей мере — от условий технологического процесса. По механическим свойствам слоистые фенопласты приближаются к черным и цветным металлам.

### Текстолит

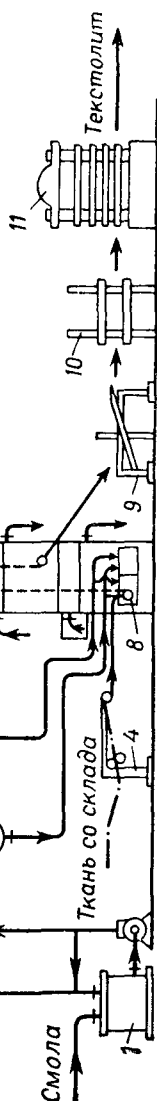
Основные стадии производства листов и плит из текстолита: 1) подготовка ткани — намотка в рулоны; 2) пропитка и сушка ткани; 3) сборка пакетов из пропитанной ткани; 4) прессование пакетов на этажных гидравлических прессах; 5) обрезка кромок.

Схема процесса производства листов и плит изображена на рис. 88.

Спиртовой раствор или водную эмульсию смолы перекачивают из хранилища 1 в напорный бак 2 и оттуда через фильтр 3 сливают в ванну пропиточной машины 8; в эту ванну предусмотрена подача спирта из напорного бака 5 через весовой мерник 6 и фильтр 7. Ткань наматывают в рулоны на станке 4, оттуда она непрерывно поступает в пропиточную машину 8. Ткань после пропитки в ванне



1 — емкость для хранения смолы; 2, 5 — напорный бак; 3, 7 — фильтры; 4 — намоточная машина; 6 — весовой мерник; 8 — пропиточная машина; 9 — станок для раскряжа; 10 — стол для пакетирования; 11 — гидравлический пресс.



Текстолит хорошо обрабатывается на металло-режущих станках, поэтому малосерийные изделия изготавливают из плит механической обработкой.

Для получения стеклотекстолита обычно применяют тонкие стеклянные ткани. В качестве связующего для производства стеклотекстолитов разных назначений приме-

няют резольные фенолоформальдегидные смолы и их смеси с другими полимерами (поливинилбутиралем, эпоксидными смолами, кремнийорганическими полимерами и др.). Содержание смолы в конструкционном стеклотекстолите составляет 30—35%, в электротехническом 40—45%. Основные стадии производства листового стеклотекстолита: приготовление растворов связующих полимеров, пропитка стеклоткани и прессование пакетов пропитанной ткани.

Стеклотекстолиты обладают высокими прочностными показателями. Свойства стеклотекстолитов зависят от характера связующего и стеклоткани и соотношения между ними.

Стеклотекстолиты применяют в качестве конструкционного и электроизоляционного материала в самолетостроении, электро- и радиотехнике и других областях техники.

### **Асботекстолит**

Асботекстолит выпускается в виде листов толщиной до 8 мм и плит толщиной от 8 до 100 мм и более.

Отличительной особенностью асботекстолита являются высокие фрикционные свойства и теплостойкость, поэтому этот материал применяют для изготовления всевозможных тормозных устройств (детали механизмов сцепления и др.), работающих при повышенных температурах.

### **Гетинакс**

Гетинакс выпускается в форме листов и плит толщиной до 50 мм и труб разного диаметра. В зависимости от характера смолы и бумаги и соотношения между ними выпускается ряд марок гетинакса для разных назначений. Для пропитки бумаги применяют спиртовые растворы резольных фенолокрезолоформальдегидных и фенолоанилиноформальдегидных смол. Содержание смолы в различных марках гетинакса колеблется в пределах 38—68%. Основными стадиями производства листового и плиточного гетинакса являются пропитка бумаги и прессование из нее листов и плит. Пропитку бумаги проводят на горизонтальных пропиточных машинах. Гетинаксовые трубы и стержни получают методом намотки. Для изготовления намоточных изделий применяют бумагу, покрытую смолой с одной стороны. Внутренние слои лакированной бумаги мало пропитаны смолой, ее содержание в бумаге 20—35%.

Гетинакс широко применяют в качестве электроизоляционного материала для работы в интервале температур от  $-60$  до  $+105$  °С. Гетинакс электротехнического назначения обладает повышенной электрической прочностью; для деталей высокочастотных установок выпускают гетинакс с пониженными диэлектрическими потерями.

Слоистые пластики, изготовленные прессованием пропитанных рулонных материалов с красномедной электролитической фольгой с одной или двух сторон, называются фольгированными диэлектриками; их применяют для изготовления печатных плат и ряда устройств радиоэлектронных приборов.

## Древеснослоистые пластики

Древеснослоистые пластики состоят из слоев древесины (шпона), пропитанных резольной смолой и склеенных в процессе горячего прессования. В зависимости от содержания смолы в пластике и удельного давления при прессовании получают материалы с разной плотностью, от 1 до 1,4.

Материалы с высокой плотностью (более 1,25) по свойствам мало напоминают дерево, материалы с низкой плотностью представляют собой разновидность фанеры (резитовая фанера).

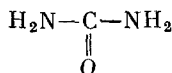
Древеснослоистые пластики выпускают разных марок. Они используются как конструкционный и антифрикционный материал. Из них изготавливают детали авиационных конструкций, текстильных и электрических машин и др. В качестве антифрикционного материала они применяются для изготовления подшипников, втулок, ползунов, лесопильных рам и других изделий, работающих в узлах трения.

### Глава

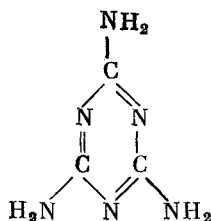
25

## АМИНОАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ И ПЛАСТМАССЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Промышленное значение приобрели смолы, полученные поликонденсацией формальдегида с мочевиной (I), меламином (II) и их смесями



I



II

Мочевиноформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы имеют термореактивный характер, при нагревании они образуют пространственные полимеры, нерастворимые и неплавкие.

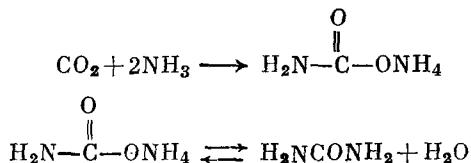
По совокупности физико-механических свойств аминопласты имеют много общего с фенопластами, но их выгодно отличает от последних бесцветность, светостойкость, отсутствие запаха и то, что они не выделяют токсичных веществ. Сравнительно с фенопластами мочевиноформальдегидные пластики обладают большим влагопоглощением и меньшей теплостойкостью. Водостойкость и теплостойкость меламиноформальдегидных пластиков выше, чем мочевиноформальдегидных.

Мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, а также мочевиномеламиноформальдегидные смолы в больших количествах применяются для производства прессовочных материалов, слоистых пластиков, клеев, лаков и газонаполненных материалов.

## СЫРЬЕ

**Мочевина** (карбамид) представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления  $132,7^{\circ}\text{C}$ ; она хорошо растворяется в воде. Наличие групп  $\text{NH}_2$  обуславливает слабый основной характер мочевины, поэтому она образует соли с органическими и неорганическими кислотами. При температурах, превышающих температуру плавления, мочевины разлагается с выделением аммиака.

Современные методы производства мочевины основаны на взаимодействии двуокиси углерода с аммиаком и последующем разложении продукта реакции (карбамата аммония):

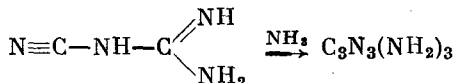


Обе реакции протекают при температурах  $160-200^{\circ}\text{C}$  и давлении обычно  $200\text{ ат}$ .

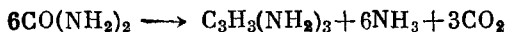
**Меламин** — белое кристаллическое вещество основного характера; с кислотами образует соли. При  $100^{\circ}\text{C}$  в воде растворяется только 5% меламина.

Известны два способа синтеза меламина:

1) из цианамиды или дициандиамиды нагреванием его с каталитическим количеством аммиака при  $120-200^{\circ}\text{C}$  под давлением  $20-40\text{ ат}$



2) из мочевины при  $350-500^{\circ}\text{C}$  и давлении  $100-400\text{ ат}$



Последний способ является перспективным.

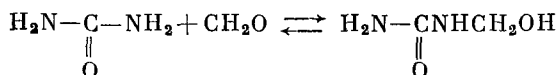
## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

### Мочевиноформальдегидные смолы

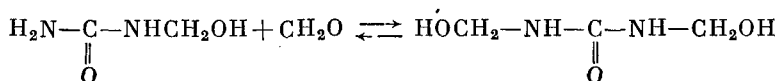
При конденсации мочевины с формальдегидом в водном растворе в зависимости от мольного соотношения, pH среды и температуры образуются разные продукты: водорастворимые индивидуальные соединения, нерастворимые полимеры и растворимые термоактивные олигомеры.

Начальные продукты конденсации:

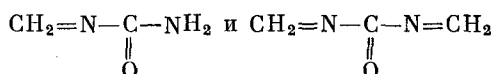
1. В щелочной среде ( $\text{pH} = 11-13$ ) образуется мономети-  
лолмочевина:



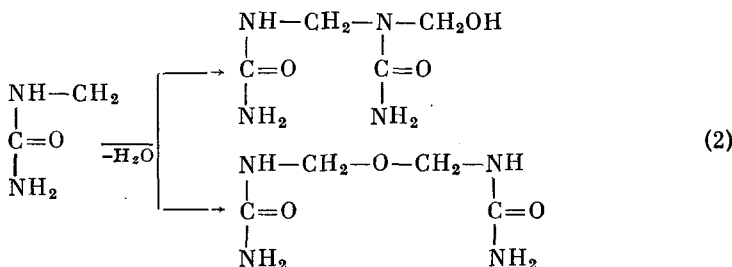
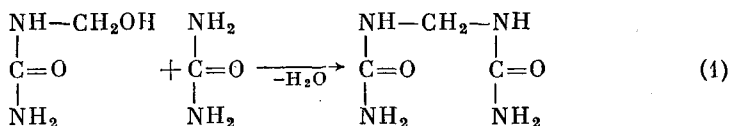
2. В нейтральной и слабощелочной среде ( $\text{pH} = 7,8$ ) в зависимости от мольного соотношения компонентов получают моно- и диметилोलмочевины. Диметилोलмочевина получается также и при взаимодействии эквимолекулярных количеств монометилोलмочевины и формальдегида:

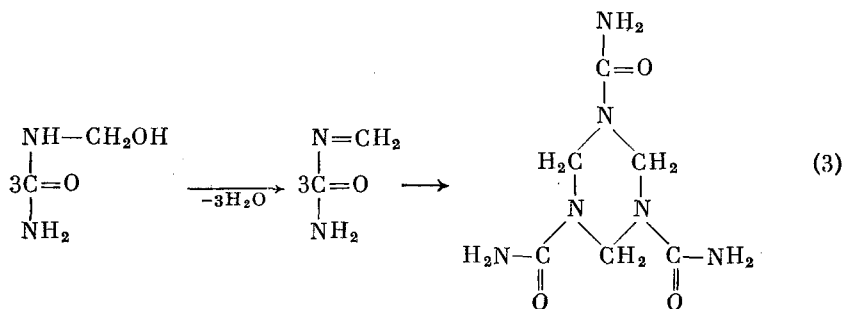


3. В кислой среде ( $\text{pH} = 1-4$ ) образуются метиленмочевины:



Метиленмочевины — нестойкие соединения, они превращаются в неплавкие нерастворимые продукты, не имеющие практического значения. При нагревании водных слабокислых растворов ( $\text{pH} = 4,5-6,0$ ) моно- и диметилोलмочевины образуются растворимые в воде олигомеры (смолы). Механизм образования этих продуктов недостаточно изучен. Более высокой реакционной способностью обладает монометилोलмочевина; предполагают, что образование олигомеров происходит по следующей схеме:





Дальнейшая ступенчатая конденсация приводит к образованию макромолекул линейного и разветвленного строения, а также содержащих циклические звенья.

В промышленных условиях олигомеры получают в две стадии: 1) получение метилольных производных мочевины в нейтральной или слабощелочной среде и 2) поликонденсация метилормочевин в слабокислой среде.

В связи с тем что характер продуктов поликонденсации зависит от pH среды, контролю и регулированию этой величины придают большое значение.

В процессе поликонденсации pH изменяется за счет расхода мочевины и окисления формальдегида, поэтому для регулирования pH применяют буферные вещества (ацетат натрия, оксалат калия, карбонат аммония и др.) и уротропин, в присутствии которого в реакционной среде со временем восстанавливается исходная кислотность.

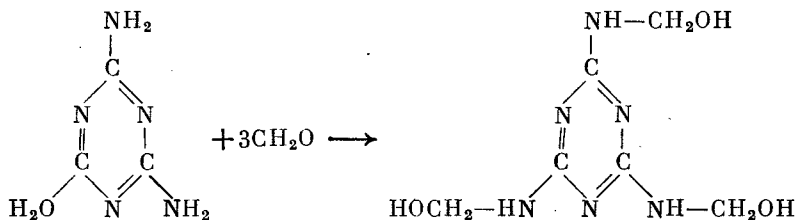
Отверждение олигомеров (смола) — переход в неплавкое и нерастворимое состояние — происходит в результате образования поперечных связей, метиленовых и эфирных, между соседними молекулами. Отверждение олигомеров ускоряется катализаторами кислого характера и повышением температуры. Процесс отверждения сопровождается выделением воды и формальдегида.

В качестве катализаторов применяются органические (щавелевая, фталевая) и минеральные кислоты (соляная, фосфорная), а также некоторые соли (хлористый аммоний, хлористый цинк).

### Меламиноформальдегидные смолы

При взаимодействии меламина с формальдегидом образуются термореактивные смолы. Они отверждаются при нагревании, а в присутствии катализаторов — на холоду. Первой стадией этого процесса является образование метилольных производных меламина. В зависимости от соотношения между меламином и формальдегидом могут быть получены производные меламина, содержащие

от одной до шести метилольных групп. Образование триметилол-меламина протекает с большой скоростью:

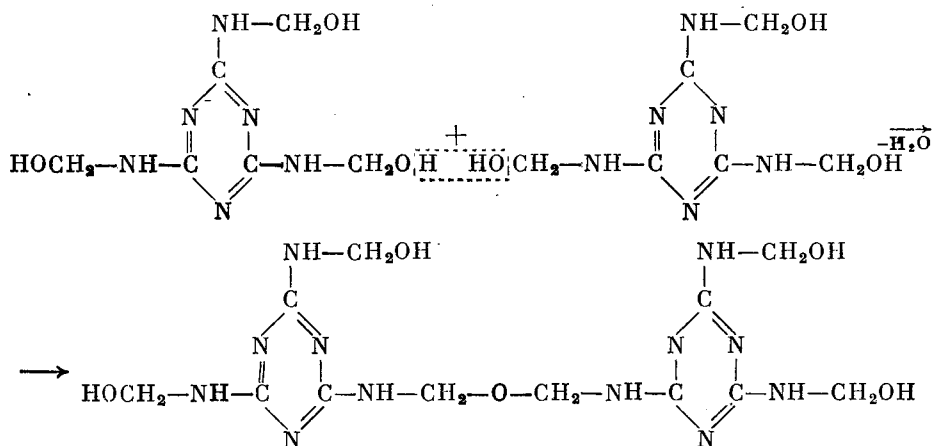


Пентаметилол- и гексаметилолмеламина получают при большом избытке формальдегида и повышенных температурах.

При температурах до 40 °С меламина плохо растворяется в воде, поэтому реакция протекает между кристаллическим меламинам и формальдегидом, растворенным в воде; при 60 °С и выше растворимость меламина быстро возрастает и процесс происходит в растворе, в гомогенной среде.

Олигомеры образуются с большой скоростью в кислой среде.

При температуре выше 130 °С образуются преимущественно эфирные мостики:

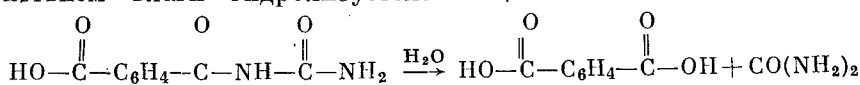


При нагревании до 150—180 °С диметиленэфирные группы —CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>— превращаются в метиленовые, при этом выделяется формальдегид.

Меламиноформальдегидные олигомеры, так же как и мочевиноформальдегидные, растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях. Они отверждаются в кислой, нейтральной и щелочной среде, в отличие от мочевиноформальдегидных олигомеров, отверждающихся только в кислой среде.

В меламиноформальдегидных олигомерах содержится много реакционноспособных групп, поэтому отвержденные полимеры содержат много поперечных связей, чем и объясняется прочность и водостой-

кость этих полимеров. Олигомеры отверждают при нагревании, а в присутствии катализаторов — на холоду. В качестве катализаторов могут быть использованы щавелевая и другие кислоты, хлористый аммоний, сульфат аммония и др. Кислым катализатором мягкого действия является моноуреид фталевой кислоты, который под действием влаги гидролизуеться:



В отвержденном полимере поперечные связи возникают за счет метиленовых и эфирных мостиков, так же как и в отвержденных мочевиноформальдегидных смолах. Меламин обладает более высокой функциональностью, чем мочевина, поэтому в меламинаформальдегидных смолах больше поперечных связей, чем в мочевиноформальдегидных. Отвержденные меламинаформальдегидные смолы отличаются от отвержденных мочевиноформальдегидных смол высокими прочностью, водо- и теплостойкостью.

Кроме мочевиноформальдегидных и меламинаформальдегидных смол в технике широко применяют смешанные меламинамочевиноформальдегидные смолы.

## ПРОИЗВОДСТВО АМИНОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ПЛАСТМАСС НА ИХ ОСНОВЕ

Производство сухих аминальдегидных смол затруднено, поэтому обычно получают водные растворы (эмульсии) этих смол. Аминальдегидные смолы изготавливают там же, где и пластические массы на их основе.

### Пресс-порошки

Пресс-порошки получают на основе разных смол: мочевиноформальдегидных (аминопласты), меламинаформальдегидных (мелалит) и мочевиномеламинаформальдегидных. В качестве наполнителя в аминопластах применяется сульфитная целлюлоза; на основе меламинаформальдегидных и мочевиномеламинаформальдегидных смол изготавливают пресс-порошки, наполненные сульфитной целлюлозой или минеральными наполнителями.

Для получения пресс-порошков на основе разных смол используется одинаковое оборудование, процессы производства также сходны между собой.

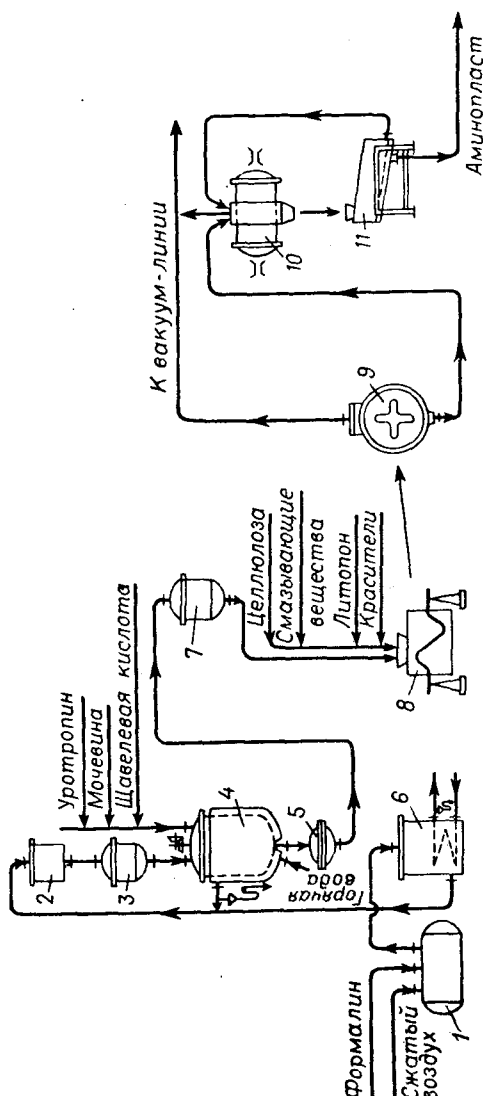
Композиции, из которых получают некоторые марки пресс-порошков, состоят из следующих компонентов (в вес. ч):

Поликонденсационный раствор (в пересчете на мочевину)	100
Наполнитель (древесная целлюлоза)	63
Стеарат цинка	0.8
Литопон	0.5—1.0
Краситель	0.2—0.5



Рис. 89. Схема процесса производства аминокла-  
стов:

1 — емкость для хранения формалина; 2 — напорная емкость; 3 — весовой мерник формалина; 4 — реактор; 5 — фильтр; 6 — теплообменник; 7 — весовой мерник раствора смолы; 8 — смеситель двухфазной; 9 — вакуум-сушилка или другой аппарат для сушки; 10 — шаровая мельница; 11 — вибрационное сито.



В зависимости от исходной рецептуры могут быть получены материалы, из которых изготавливают полупрозрачные и непрозрачные изделия.

Для аминокластов поликонденсационный раствор может быть получен, например, из смеси следующего состава (в вес. ч.):

Мочевина	100
Формальдегид	75
Уротропин	7
Щавелевая кислота	0,45—0,8

Температура поликонденсации не выше 40 °С, продолжительность — не более 5 ч.

Основные стадии производства мочевиноформальдегидных пресс-порошков по одному из распространенных периодических методов: 1) приготовление поликонденсационного раствора; 2) смешение поликонденсационного раствора со всеми компонентами композиции; 3) сушка влажной композиции; 4) измельчение сухой композиции; 6) просев; 7) составление укрупненной партии пресс-порошка (стандартизация); 8) расфасовка и упаковка готового продукта.

Технологическая схема производства аминокластов представлена на рис. 89.

Раствор смолы — поликонденсационный раствор — готовят в реакторе 4. В него загружают формалин из емкости 1, подогретый в теплообменнике 6, через напорную емкость 2 и мерник 3, уротропин и мочевину. После растворения мочевины в реактор вводят 10—14% раствор щавелевой кислоты (до получения pH =

= 6,8÷7,4) — катализатор поликонденсации метилольных производных и одновременно катализатор отверждения. Готовый поликонденсационный раствор подают через вакуум-фильтр и мерник 7 в смеситель 8, туда же загружают предварительно измельченную сульфитную целлюлозу и другие компоненты. Смешение проводят около 3 ч при 30—45 °С, периодически изменяя направление вращения лопастей. В процессе смешения происходит и дальнейшая поликонденсация смолы. Из смесителя масса вакуумом засасывается в сушилку 9 или направляется на ленточную сушилку. Конец сушки определяется по текучести массы (она должна быть в пределах 60—160 мм). После сушки массу охлаждают, измельчают в шаровой мельнице 10 и просеивают на сите 11. Готовый продукт направляют в стандартизатор, а затем на расфасовку и упаковку, отсев возвращают для повторного помола.

При получении меламиноформальдегидных пресс-порошков (мелалита) поликонденсационный раствор готовят из расчета на 100 вес. ч. меламин 53,5 вес. ч. формальдегида, рН смеси доводят до 8—8,5 и реакцию ведут при 80—90 °С. После охлаждения поликонденсационного раствора в него вводят катализатор поликонденсации и отверждения — моноуреид фталевой кислоты. Затем проводят смешение композиции, сушку, измельчение, просев, стандартизацию, расфасовку и упаковку.

Производство пресс-порошков непрерывным методом осуществляется следующим образом: формалин нейтрализуют содой и загружают дозированное количество в растворитель непрерывного действия, куда одновременно подают определенное количество меламин или мочевины; растворение проводят при перемешивании.

Полученный раствор непрерывно подают насосом в трубчатый реактор, где происходит поликонденсация при температуре 110—120 °С и давлении 4—6 ат. Из реактора поликонденсационный раствор направляют в трубчатый испаритель, в котором его упаривают до нужной концентрации при 100 °С. Сконцентрированный раствор поступает в паротделитель, а затем его подают в смеситель импульсно-непрерывного действия. Туда же загружают измельченную древесную целлюлозу. Полученную после смешения массу сушат на ленточной сушилке и направляют на измельчение в шаровую мельницу, куда вводят сыпучие компоненты, а затем на просев, стандартизацию, расфасовку и упаковку.

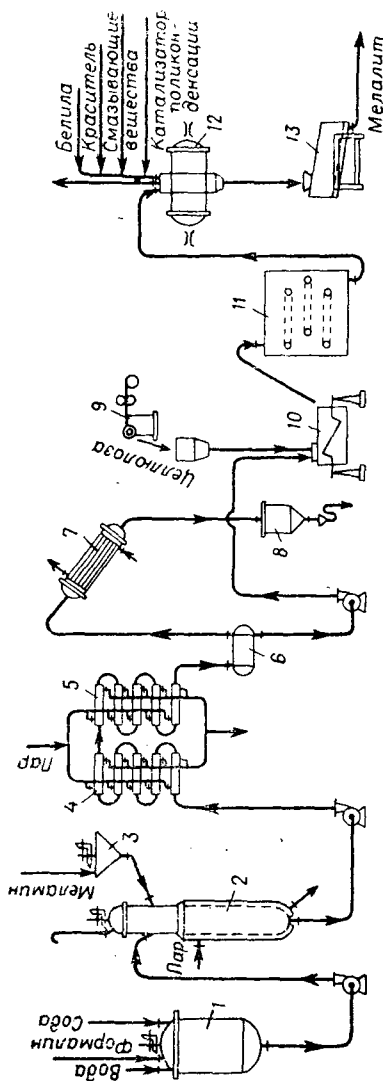
Поликонденсация в указанных условиях (при повышенных температуре и давлении) протекает всего несколько минут, а в периодическом процессе продолжительность измеряется часами.

Схема непрерывного процесса производства изображена на рис. 90.

Пресс-порошки на основе меламиноформальдегидных смол с высокими электрическими показателями получают с использованием в качестве наполнителей линтера, слюды и кварцевой муки.

Рис. 90. Схема производства пресс-порошков непрерывным методом:

1 — нейтрализатор формалина; 2 — аппарат для растворения меламина; 3 — дозатор твердого меламина; 4 — трубочатый реактор; 5 — трубчатый испаритель; 6 — паростепитель; 7 — холодильник; 8 — сборник конденсата; 9 — стенок для резки и дозирования целлюлозы; 10 — смеситель; 11 — ленточная сушилка; 12 — выборочное сито.



В производстве этих пресс-порошков композицию после смешения и сушки вальцуют при 50—70 °С, а затем подсушивают.

На основе мочевиномеламиноформальдегидных смол изготавливают пресс-порошки и асболокнаты. Эти материалы отличаются прочностью к ударным нагрузкам и высокой дугостойкостью.

Дугостойкие материалы с хорошей текучестью получают на основе меламиноформальдегидных смол, модифицированных диэтаноломином, триэтаноломином, *n*-толуолсульфамидом; эти добавки пластифицируют композицию.

Свойства и применение пресс-порошков. Мочевиноформальдегидные пресс-порошки по водостойкости уступают фенолоформальдегидным. Их применяют главным образом для изготовления изделий бытового назначения.

Меламиноформальдегидные пресс-порошки значительно превосходят мочевиноформальдегидные по ряду показателей, в частности водо- и теплостойкости.

В отличие от изделий на основе мочевиноформальдегидных смол, они выдерживают кипячение в воде. Особенно высокие значения названных показателей характерны для пресс-порошков и пресс-материалов на основе меламиноформальдегидных смол с минеральными наполнителями (слюда, тальк, асбест и др.).

Эти материалы предназначены для изготовления дугостойких изделий с хорошими электроизоляционными свойствами.

Свойства мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных пресс-порошков, наполненных древесной целлюлозой, представлены ниже:

	Мочевиноформаль- дегидные	Меламинофор- мальдегидные
Водопоглощение, %		
за 24 ч . . . . .	1—1,5	0,3—0,6
в кипящей воде за 10 мин . . . . .	3,4	0,4
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не ниже	100	120
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	350—500	500—600
Предел прочности на изгиб, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	600—900	Не менее 600
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . . . . .	5—8	Не менее 5
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, ом . . . . .	10 <sup>10</sup> —10 <sup>11</sup>	10 <sup>10</sup> —5·10 <sup>11</sup>
объемное, ом·см . . . . .	5·10 <sup>11</sup> —5·10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup> —5·10 <sup>12</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм . . . . .	10—15	12—18

### Декоративные бумажно-слоистые пластики (ДБСП)

Декоративные бумажно-слоистые пластики получают пресованием слоев бумаги, пропитанной аминокальдегидной смолой.

С целью повышения прочности ДБСП и снижения их стоимости для внутренних слоев используют слои крафт-бумаги, пропитанной фенолоформальдегидными смолами.

Основные стадии производства декоративных бумажно-слоистых пластиков (ДБСП): изготовление смолы; пропитка бумаги; сборка пакетов для прессования; прессование листов и плит; обрезка кромок.

Широко используется для получения ДБСП мочевиномеламиноформальдегидная смола, которая содержит в качестве катализатора отверждения моноурейд фталевой кислоты. Образование этой смолы происходит при взаимодействии мочевины и меламины с формальдегидом в присутствии уротропина; смесь нагревают до 70 °С и выдерживают при этой температуре 50—60 мин. Во время выдержки смолы в нее вводят последовательно, с заданными интервалами времени моноурейд фталевой кислоты, *n*-толуолсульфамид (увеличивает текучесть смолы) и водный аммиак. При образовании смолы ММ-54-У исходные компоненты расходуются в следующих количествах (вес.% в расчете на сырье 100%-ной степени чистоты):

Формальдегид . . . . .	39,59
Мочевина . . . . .	38,8
Меламин . . . . .	13,96
Уротропин . . . . .	5,54
Моноурейд фталевой кислоты . . . . .	1,06
<i>n</i> -Толуолсульфамид . . . . .	0,52
Водный аммиак . . . . .	0,53

Конечный продукт представляет собой водный раствор смолы, содержащий 50—55% смолы, с вязкостью 10—20 спз и рН = 7—7,8; количество свободного формальдегида не должно превышать 3%, при смешении смолы с водой в отношении 1 : 1 не должно происходить помутнение.

Для пропитки бумаги используют горизонтальные пропиточно-сушильные машины. Из нарезанной пропитанной бумаги собирают пакеты. Прессование пакетов проводят на многоэтажных прессах под давлением  $100\text{--}120\text{ кгс/см}^2$  при  $135\text{--}145^\circ\text{C}$ . Время выдержки зависит от типа смолы и толщины пакета, оно колеблется в пределах  $3\text{--}5\text{ мин}$  на  $1\text{ мм}$  толщины листа.

Толщина готовых листов зависит от числа внутренних слоев бумаги, пропитанной фенолоформальдегидными смолами. Внешние слои обычно состоят из  $3\text{--}4$  листов бумаги, пропитанной аминокальдегидными смолами.

Поверхность ДБСП может быть однотонной, разноцветной или иметь рисунок, который имитирует текстуру дерева или камня. Листы ДБСП выпускают толщиной от  $1$  до  $5\text{ мм}$ , длиной от  $1000$  до  $3000\text{ мм}$  и шириной от  $600$  до  $1600\text{ мм}$ .

Определенные марки ДБСП пригодны для производства изделий сложного профиля методом горячего формования.

Известны материалы, которые получают прессованием бумаги, пропитанной аминокальдегидными смолами, с плитами — древесностружечными или древесноволокнистыми.

Декоративные слоистые пластики применяют для отделки торгового оборудования, кают судов и кабин самолетов; стен, дверных полотнищ и других элементов общественных и промышленных зданий.

В качестве декоративного слоистого пластика выпускается также и декоративная фанера. Ее получают горячим прессованием слоев березового шпона, пропитанных фенолоформальдегидной смолой, которые покрыты с одной стороны декоративной бумагой, пропитанной мочевиномеламинаформальдегидной смолой. Декоративная фанера применяется в производстве мебели и для отделки помещений.

## Мипора

На основе мочевиноформальдегидных смол изготавливают порошлат мипору. Мипора обладает малой объемной плотностью —  $10\text{--}20\text{ кг/м}^3$ .

Сущность метода получения мипоры заключается в том, что к водному раствору смолы добавляют водный раствор эмульгатора, стабилизатора эмульсии и кислоты; при интенсивном перемешивании этой смеси получают пену, которую частично отверждают и затем высушивают. В процессе сушки удаляется влага и происходит полное отверждение смолы. Для понижения хрупкости мипоры к мочевиноформальдегидной смоле добавляют глицерин, который вводят в смесь исходных компонентов перед конденсацией. Для уменьшения горючести в мипору добавляют однозамещенный фосфат аммония.

Основные стадии производства мипоры: 1) приготовление реакционной смеси; 2) конденсация мочевины с формальдегидом; 3) приготовление пенообразующего раствора — водного раствора эмульгатора, например натриевой соли нефтяных сульфокислот, стабили-

затора эмульсии — резорцина; 4) вспенивание мочевиноформальдегидной смолы; 5) слив пены в формы; 6) предварительное отверждение пены; 7) сушка, при этом происходит полное отверждение, катализируемое щавелевой кислотой.

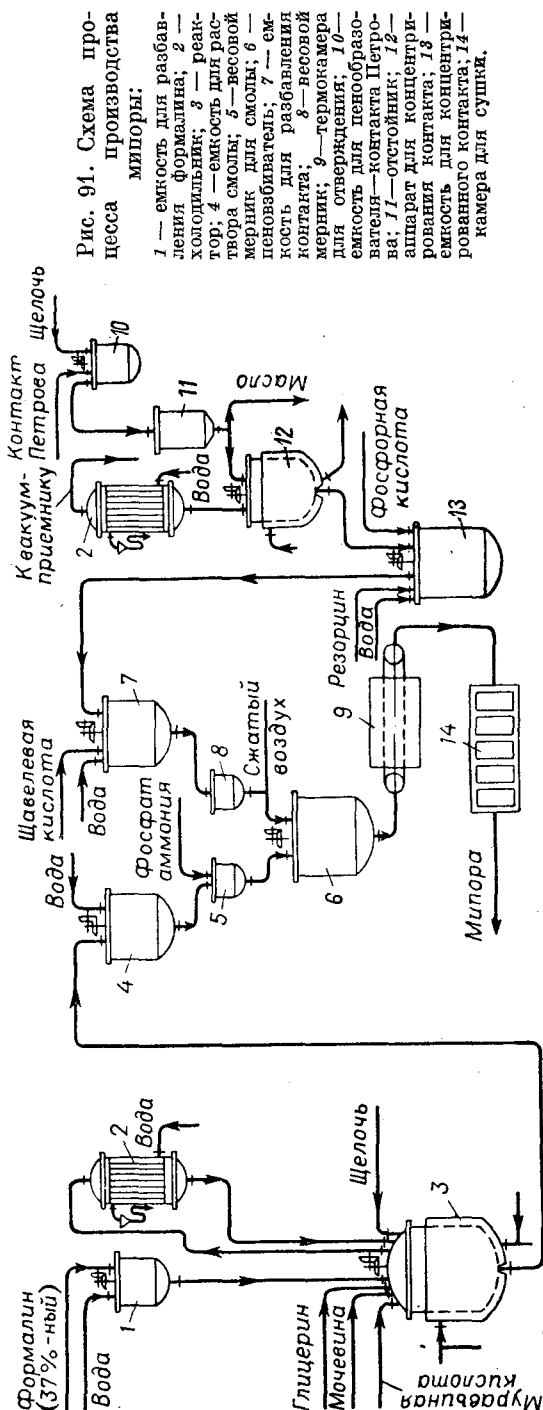
Схема технологического процесса производства мипоры изображена на рис. 91.

### Клеи

Карбамидные клеи выпускают в виде 50—70% водных растворов смол, порошков и вспененной массы.

Клеи на основе мочевиноформальдегидных смол имеют особенно большое значение в процессах склеивания древесины. Клеи с повышенной влагостойкостью получают на основе меламинаформальдегидных смол и смол совместной конденсации меламина и мочевины с формальдегидом. Меламин дороже мочевины, поэтому эти клеи применяются в ограниченных масштабах, лишь в специальных случаях.

Производство жидких мочевиноформальдегидных клеев состоит из следующих основных стадий: 1) приготовление реакционной смеси; 2) поликонденсация мочевины с формальдегидом в слабосиловом растворе; 3) нейтрализация раствора смолы;



4) сушка до достижения определенной концентрации смолы в растворе (50—70%).

Производство мочевиноформальдегидных смол для клеев может быть организовано периодическим или непрерывным методами. Для получения порошкообразных смол раствор смолы после поликонденсации сушат на распылительной сушилке непрерывного действия.

Для получения вспененных клеев в раствор смолы вводят пенообразователь и интенсивно перемешивают его до образования массы, имеющей консистенцию сливок.

Многие клеевые композиции содержат наполнители — инертные или активные (взаимодействующие со смолой).

Для клеев, отверждаемых на холоду, катализаторами могут служить хлористый аммоний, который реагирует со свободным формальдегидом с выделением соляной кислоты, ускоряющей процесс отверждения, и некоторые кислоты, например муравьиная. При склеивании при повышенных температурах (например, склеивании древесины в процессе получения фанеры) катализатором может служить смесь хлористого аммония и аммиака, которая при температуре прессования ( $\sim 95^\circ\text{C}$ ) создает кислую среду. Катализаторы процесса отверждения смешивают со смолами на месте потребления клея.

Мочевиноформальдегидные и меламинамочевиноформальдегидные клеи применяют главным образом для склеивания древесины, например в производстве фанеры, в качестве связующего при получении плит из древесных отходов (древесностружечных и древесноволокнистых плит), для склеивания деревянных деталей на холоду.

### **Модифицированные мочевиноформальдегидные смолы**

Модифицированные мочевиноформальдегидные смолы растворяются в органических растворителях и обладают повышенной влагостойкостью. Модификация мочевиноформальдегидных смол осуществляется двумя путями: 1) этерификацией метилольных производных мочевины спиртами: одно-, двух- или трехатомными; 2) совмещением этерифицированных смол с другими полимерами (полиэфиры, эпоксидные смолы и др.) и маслами, например касторовым; 3) совмещением мочевиноформальдегидных смол с другими полимерами, например поливинилацетатной эмульсией.

Модифицированные мочевиноформальдегидные смолы применяются для изготовления разных лаков и клеев.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

В производстве аминокальдегидных смол к пожароопасным материалам относятся формалин и меламина. Взрывоопасны пыль меламина и пресс-порошков; предельно допустимая концентрация пыли пресс-порошков в воздухе  $6 \text{ мг/м}^3$  пыль меламина взрывоопасна при концентрации в воздухе более  $252 \text{ г/м}^3$ .

Наиболее токсичным веществом является формальдегид. Смолы малотоксичны, но выделяющийся при их изготовлении

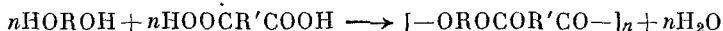
и переработке формальдегид может вызывать конъюнктивиты и дерматиты. Токсичны продукты термоокислительной деструкции аминопластов.

Меры защиты, пожарная и санитарная профилактика аналогичны установленным в производстве фенолоформальдегидных смол и пластмасс.

## СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Сложные полиэфиры — гетероцепные высокомолекулярные соединения, которые содержат в главных цепях регулярно повторяющиеся сложноэфирные группы  $[-OROCOR'CO-]_n$ .

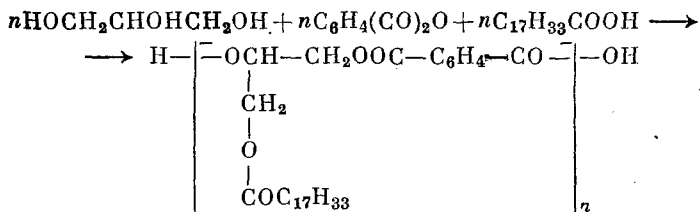
Сложные полиэфиры могут быть получены разными путями, основным является поликонденсация соединений, способных образовывать сложноэфирные связи, например при взаимодействии многоатомных спиртов с многоосновными кислотами:



Кроме многоатомных спиртов и карбоновых кислот реакция поликонденсации может протекать и с их производными: ангидридами, хлорангидридами, алкоголями и др. При взаимодействии бифункциональных кислот и спиртов образуются линейные полимеры; если функциональность исходных мономеров выше двух, то их взаимодействие приводит к образованию разветвленных или трехмерных полимеров.

Из очень большого числа сложных полиэфиров значительный практический интерес представляют: алкидные смолы, полиэтилентерефталат, поликарбонаты и ненасыщенные полиэфиры (полиэфиры малеиновой кислоты и полиэфиракрилаты).

Алкидные смолы представляют собой полиэфиры, полученные при взаимодействии глицерина или пентаэритрита с двухосновными кислотами, обычно фталевым ангидридом. Широко используются в лакокрасочной промышленности эфиры фталевой кислоты и глицерина, модифицированные ненасыщенными жирными кислотами, например олеиновой, линолевой. Эти полиэфиры содержат в боковых ответвлениях двойные связи, поэтому они способны полимеризоваться на воздухе с образованием прочных пленок:

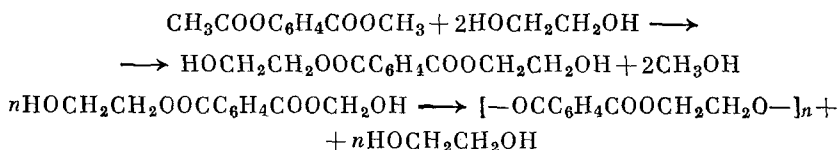




## ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ \*

Полиэтилентерефталат — гетероцепной сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля.

В промышленности полиэтилентерефталат получают переэтерификацией диметилтерефталата этиленгликолем с последующей поликонденсацией дигликольтерефталата:

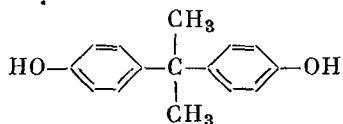


Основными областями применения полиэтилентерефталата являются производства пленок и волокон. Пленки получают методом экструзии из расплава через щелевые головки. Для получения пленок с высокими прочностными показателями их ориентируют в двух взаимно перпендикулярных направлениях при помощи вытяжки и затем подвергают тепловой обработке — термофиксации. Полиэтилентерефталатные пленки сочетают высокую механическую прочность с хорошими диэлектрическими свойствами, которые сохраняются в широком интервале температур. Высокая прочность полиэтилентерефталата позволяет изготавливать очень тонкие пленки, например толщиной ~10 мк. Пленки применяются в качестве электроизоляционного материала; конденсаторы на ее основе могут работать при температурах от -60 до 150 °С.

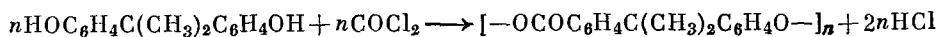
Волокно из полиэтилентерефталата получают прядением из расплава.

## ПОЛИКАРБОНАТЫ

Поликарбонаты — гетероцепные сложные полиэфиры угольной кислоты. Высокомолекулярные поликарбонаты, представляющие собой полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений ароматического ряда  $(-\text{OROCO}-)_n$ , обладают ценными техническими свойствами, поэтому они имеют практическое значение. Значительный интерес представляет собой поликарбонат, полученный на основе дифенилолпропана (в СССР известен под названием дифлон, в США — лексан);



Промышленным методом синтеза поликарбонатов является прямое фосгенирование двухатомных фенолов (дифенилолпропана):



\* В СССР выпускается под названием лавсан, в Англии — терилен, в США — дакрон.

Эту реакцию можно проводить разными способами, получила распространение межфазная поликонденсация; фосген пропускают через водный щелочной раствор дифенилолпропана и органический растворитель, не смешивающийся с водой. Технологический процесс состоит из стадий фосгенирования, промывки раствора полимера, высаждения полимера и выделения его из суспензии, сушки полимера и регенерации растворителей.

Отечественный поликарбонат на основе дифенилолпропана (дифлон) характеризуется высокими прочностными и диэлектрическими показателями и способностью сохранять эти свойства в широком диапазоне температур: от  $-100$  до  $+135^{\circ}\text{C}$ .

Некоторые характеристики дифлона приведены ниже:

Предел прочности, $\text{кгс/см}^2$	
при растяжении . . . . .	750
при сжатии . . . . .	800—900
при изгибе . . . . .	1100
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	60
Ударная вязкость, $\text{кгс}\cdot\text{см/см}^2$ . . . . .	120—140
Теплостойкость по Мартенсу, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	115—127
Максимальная температура эксплуатации, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	135
Морозостойкость, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	ниже $-100$
Тангенс угла диэлектрических потерь при $10^6$ $\text{гц}$ . . . . .	0,01
Диэлектрическая проницаемость при $10^6$ $\text{гц}$ . . . . .	2,96

Из поликарбонатов изготавливают литевые изделия, пленки и лаки, отличающиеся высокой механической прочностью, теплостойкостью, стабильностью размеров и хорошими электроизоляционными свойствами.

## НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Гетероцепные полиэфиры, содержащие в главных цепях двойные связи, называются ненасыщенными полиэфирами. Присутствие двойных связей в полиэфирах сообщает им способность к реакциям радикальной сополимеризации с другими мономерами, при этом образуются полимеры пространственного строения. Растворы ненасыщенных полиэфиров в мономерах — сшивающих агентах, с которыми они способны сополимеризоваться, называются ненасыщенными полиэфирными смолами. Для практических целей используют ненасыщенные полиэфирные смолы, представляющие собой растворы ненасыщенных полиэфиров с молекулярным весом 700—3000 (олигомеры) в мономере. В качестве сшивающего агента используется стирол, в меньшей степени — метилметакрилат (смолы с повышенной светостойкостью); для образования некоторых марок смол применяются нелетучие сшивающие агенты, например эфиры аллилового спирта.

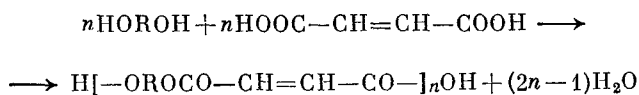
Ненасыщенные полиэфирные смолы термореактивны; продукты сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с мономерами образуют твердые неплавкие и нерастворимые вещества, обладающие комплексом ценных технических свойств.

Процесс сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол со сшивающими агентами называют отверждением. Он протекает без выделения побочных продуктов, обычно в присутствии инициаторов радикальной полимеризации (перекись бензоила, перекись трет-бутила и др.), при комнатной или повышенных температурах. Отверждение при комнатной температуре может быть ускорено введением специальных веществ — ускорителей (третичные ароматические амины, меркаптаны, соли жирных и нафтенowych кислот и металлов переменной валентности и др.).

Ненасыщенные полиэфирные смолы имеют очень большое практическое значение в качестве связующих в производстве стеклопластиков; они применяются также и в производстве лаков.

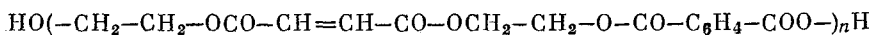
Ненасыщенные полиэфиры, используемые в технике, изготавливают на основе малеиновой кислоты или малеинового ангидрида (полиэфирмалеинаты), фумаровой, а также акриловой или метакриловой кислоты (полиэфиракрилаты).

Полиэфирмалеинаты получают поликонденсацией гликолей с малеиновой кислотой или ее ангидридом:



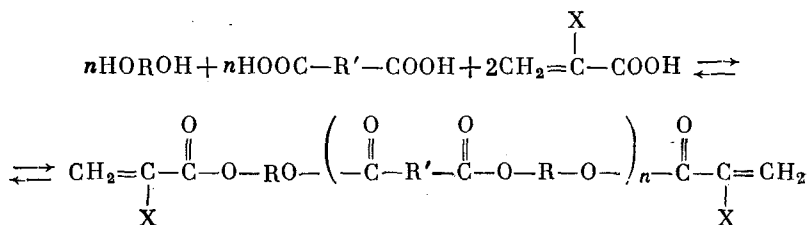
Скорость этой реакции может быть увеличена катализаторами, например *n*-толуолсульфокислотой. В качестве гликолей применяют преимущественно этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль.

Широко используются полиэфиры, полученные поликонденсацией гликолей с двумя кислотами: малеиновой и кислотой, не содержащей двойных связей, например фталевой, адипиновой и др. Реакция между гликолем и смесью малеиновой и фталевой кислот протекает с образованием полиэфира со следующей примерной структурой:



Присутствие в цепях звеньев фталевой кислоты сообщает отвержденным смолам хорошие механические и электроизоляционные свойства: звенья адипиновой и себаценовой кислот в цепях макромолекул повышают эластичность отвержденных смол.

Полиэфиракрилаты — олигомерные эфиры с концевыми акриловыми или метакриловыми группами (или производными этих групп) — получают при взаимодействии гликолей с двухосновными насыщенными кислотами и неопределенной одноосновной кислотой. В линейных молекулах этих соединений на концах содержатся двойные связи. Образование полиэфиракрилатов протекает по схеме:



где X = H, CH<sub>3</sub>, галоген, CN.

Основные стадии производства ненасыщенных полиэфирных смол: 1) этерификация кислот многоатомными спиртами; 2) растворение полиэфира в мономере (30—35% стирола для полималеиновых смол) — получение ненасыщенной полиэфирной смолы.

Синтез полиэфиров обычно проводят в среде растворителей (например, в ксилоле). Пары воды уносятся из сферы реакции током инертного газа (азот, двуокись углерода).

Поликонденсацию проводят при 190—210 °С в течение 6—30 ч, в зависимости от природы исходных компонентов. Для ускорения процесса можно использовать катализаторы (например, *n*-толуолсульфокислоту). Если необходимо, в реактор вводят 0,01—0,03% ингибитора (фенолы, хиноны, амины и др.).

Процесс эфиризации заканчивается при кислотных числах 30—40 мг КОН/г полимера\*. В конце процесса в реакторе иногда создают вакуум. Полиэфир с заданным кислотным числом растворяют в мономере в смесителе большей емкости, чем реактор.

Для отверждения полиэфирных смол используют следующие системы инициаторов и ускорителей (в вес. ч. на 100 ч. смолы):

	1	2	3	4	5	6	7	8
Гидроперекись изопропилбензола . . .	3—6	—	—	—	0,3—0,6	3	1—3	—
Перекись метилэтилкетона в диметилфталате (50% раствор) . . . . .	—	1—2	—	—	—	—	—	—
Перекись циклогексанона в дибутилфталате (50% раствор) . . . . .	—	—	1—2	—	—	—	—	2
Перекись бензоила в дибутилфталате (50% раствор) . .	—	—	—	0,5—2	—	—	1—2	—
Раствор нафтената кобальта в стироле (ускоритель НК)	6—8	1—3	1—3	—	—	6—8	6—8	8
Раствор диметиланилина в стироле (10% раствор) . .	—	—	—	0,5—3	—	0,25—1	0,5—2	0,5—2

\* Кислотное число — число мг 0,1 н. спиртового раствора КОН, расходуемое на нейтрализацию 1 г анализируемого вещества.

Свойства и применение ненасыщенных полиэфиров и полиэфирных смол. Свойства полиэфиров зависят от характера исходных кислот и многоатомных спиртов, соотношения между насыщенными и непредельными кислотами, реакционной способности двойных связей полиэфира и его молекулярного веса.

Эластичность ненасыщенных полиэфирных смол возрастает при замене ненасыщенных кислот насыщенными вследствие уменьшения частоты сшивок в сополимере, образованном из полиэфира и мономера; одновременно понижается теплостойкость.

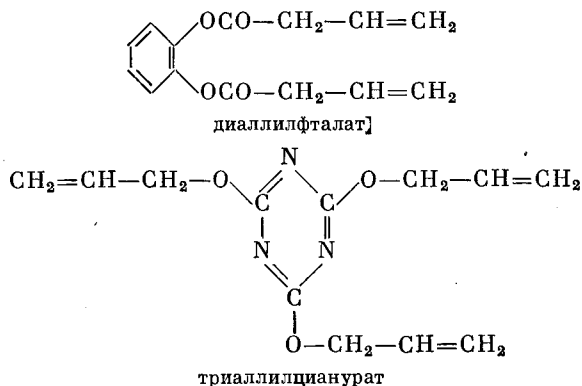
Полиэфиры на основе этиленгликоля обладают более жесткой структурой и меньшей растворимостью в неполярных растворителях, чем полиэфиры на основе гликолей с большим молекулярным весом (диэтиленгликоль, пропиленгликоль и др.).

С увеличением молекулярного веса полиэфиров ухудшается растворимость в мономерах, одновременно улучшаются физико-механические свойства отвержденных полиэфирных смол.

Ассортимент ненасыщенных полиэфирмалеинатных смол многообразен, основные группы перечислены ниже.

1. Смолы общего назначения (ПН-1 и ПН-2).

2. Смолы с повышенной теплостойкостью (ПН-3, ПН-4, ЗСП-2 и ПНЦ). Теплостойкость этих смол по Вика 150—170 °С (для смол общего назначения теплостойкость по Вика 80—130 °С). Повышение теплостойкости достигается введением в полиэфирную макромолекулу звеньев кислот циклического строения. Теплостойкость смол может быть повышена и другим путем — применением мономеров, содержащих две или несколько реакционноспособных двойных связей (диаллилфталат, триаллилцианурат):



3. Смолы с пониженной горючестью (ПН-1С, ПН-6, ПН-7, ПН-62 и НПС). Эти смолы могут быть получены разными путями:

а) введением специальных неорганических наполнителей, например трехокси сурьмы;

б) введением хлор- и фосфорсодержащих органических соединений (хлорпарафины, трифенил- и трикрезилфосфаты и др.);

в) синтезом полиэфиров из галогенсодержащих спиртов и кислот (хлорэндиковая, хлорфталевая) или галоген- или фосфорсодержащих мономеров.

4. Связующие для светопропускаемых стеклопластиков (ПНМ-2, ПН-1М и ПНМ-8). Изделия на основе этих смол пропускают до 90% дневного света. Получение смол с высокими оптическими свойствами достигается подбором гликолей, модифицирующих кислот и мономеров.

5. Водно- и кислотостойкие смолы (ПН-10, ПН-10/40, ПНЦ и ЗСП-6). Повышение водо- и кислотостойкости достигается введением в состав ненасыщенных полиэфиров гидрофобных циклических радикалов или многоатомных спиртов разветвленного строения.

6. Смолы, не содержащие летучих мономеров (ПН-2ГО, ПН-2Н и др.). В этих смолах вместо стирола и метилметакрилата применяются менее летучие мономеры и олигомеры, например диаллилфталат.

7. Смолы с повышенной эластичностью (ПН-69, ПН-100, СКПС-3, ЗСП-7). Повышение эластичности достигается применением модифицирующих кислот, например адипиновой или себадиновой, и гликолей с длинной цепью.

На основе ненасыщенных полиэфиров изготавливают ряд смол, которые используют в виде лаков для изготовления электроизоляционных пропиточных, заливочных и герметизирующих материалов. Полиэфирные смолы обычно применяют в сочетании с различными наполнителями, разбавителями, пигментами, красителями и другими добавками.

Ненасыщенные полиэфирные смолы используют главным образом в качестве связующего для изготовления армированных пластиков.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Пары гликолей — этилен- и диэтиленгликоля — при вдыхании не вызывают острых отравлений, но возможны хронические отравления. При попадании внутрь могут быть тяжелые и даже смертельные отравления.

Поликарбоновые кислоты и их производные действуют раздражающе, а в некоторых случаях оказывают токсическое действие на весь организм; фталевый ангидрид вызывает экземы, раздражение глаз, верхних дыхательных путей и пищеварительного тракта, при длительном воздействии — головные боли, головокружение, снижение кровяного давления.

При работе с ненасыщенными полиэфирными смолами на работающих оказывают вредное воздействие сшивающие агенты (стирол и др.), а также инициаторы — органические перекиси.

В производстве ненасыщенных полиэфиров и смол на их основе, а также при работе с ними должны быть выполнены следующие предупредительные меры защиты: оборудована общая и местная вентиляционная системы, герметизировано оборудование и использованы средства индивидуальной защиты.

Стеклопластиками называются пластические массы, содержащие в качестве армирующего наполнителя стеклянные волокна. Из числа известных синтетических материалов это самые прочные. Наряду с высокими механическими свойствами стеклопластики обладают хорошими электроизоляционными свойствами и высокой термостойкостью, они могут работать при 250—400 °С; кратковременно некоторые сорта противостоят действию температур до 5000 °С.

Наиболее распространенные связующие для стеклопластиков изготавливают на основе следующих смол: ненасыщенных полиэфирных, фенолоформальдегидных, модифицированных фенолоформальдегидных, кремнийорганических, модифицированных кремнийорганических и эпоксидных. Природа и вязкость связующего в значительной мере определяют свойства стеклопластиков и выбор оптимального процесса производства изделий.

Существенным преимуществом ненасыщенных полиэфирных смол по сравнению с другими связующими является способность материалов на их основе формоваться при низких давлениях и отверждаться при низких температурах, вплоть до комнатных. Без широкого применения полиэфирных смол невозможно организовать современные непрерывные механизированные процессы производства разнообразных изделий из стеклопластиков (трубы, листы и др.).

Стеклянные волокна делятся на два вида: непрерывные и штапельные.

Материалы из коротковолокнистых штапельных волокон редко используют в качестве наполнителей пластических масс, обычно в стеклопластиках применяют непрерывные волокна и изделия на их основе (ткани, жгуты и др.).

Стеклянные волокна изготавливают из стекол разного состава. Широко используется для этой цели бесщелочное алюмоборосиликатное стекло, в меньшей степени алюмомagneзиальное.

Стеклянные волокна прочнее на разрыв большинства синтетических и натуральных волокон более чем в 10 раз. Этим, главным образом, обуславливается высокая прочность стеклопластиков.

Схема одного из возможных способов изготовления элементарного стекловолокна из расплавленной стекломассы вытягиванием через отверстия фильеры приведена на рис. 92. Чтобы волокна не склеивались друг с другом и не повреждались при намотке, а также чтобы их можно было подвергать текстильной обработке, например кручению, намотке, ткачеству, стекловолокно перед намоткой на бобину обрабатывают замасливателем, например парафиновой эмульсией.

Для производства высокопрочных сортов стеклопластиков за-масливатели удаляют термической обработкой и нити покрывают специальными веществами (аппретами), которые усиливают связь между стеклонаполнителем и связующим. Процесс аппретирования осуществляют преимущественно на тканях, так как аппретирование других наполнителей затруднено.

В процессе изготовления комплекс элементарных волокон образует первичные нити; вырабатывают разные марки таких некрученых нитей. Из некрученых нитей на текстильных машинах изготавливают крученые, а из них на ткацких станках вырабатывают широкий ассортимент стеклотканей, стеклосеток и стеклолент.

Из некрученых нитей делают стекложгуты, стеклохолсты (стекломаты), стеклосрезы, рубленые стекложгуты и стеклорогожки.

Стекложгуты получают соединением нескольких первичных нитей, одновременно сматываемых с бобин; при этом из них формируются бухты на специальных жгутовых установках. Из стекложгутов изготавливают жгутовые ткани и рубленые нити для изготовления холстов; они используются также и в качестве наполнителя в производстве некоторых изделий.

Стеклохолстами называются рулонные материалы, в которых хаотически расположены первичные нити или их отрезки. Нити в стеклохолстах могут быть скреплены между собой клеящими веществами (например, фенольными, полиэфирными и эпоксидными смолами) или механически при помощи иглопрошивочной машины и подложки, например марли.

Холсты ВВ получают хаотической укладкой на сетку конвейера стекловолокон диаметром до 20 мк, полученных вытягиванием потоком воздуха или пара расплава стекломассы через отверстия фильеры, и склейкой в лист.

Стеглосрезы представляют собой пучки волокон, срезанных с бобины, на которую они были намотаны на стеклопрядильном агрегате.

Четкая классификация стеклопластиков отсутствует, условно их можно разделить на три группы: прессовочные материалы, стеклотекстолиты и изделия из стеклопластиков.

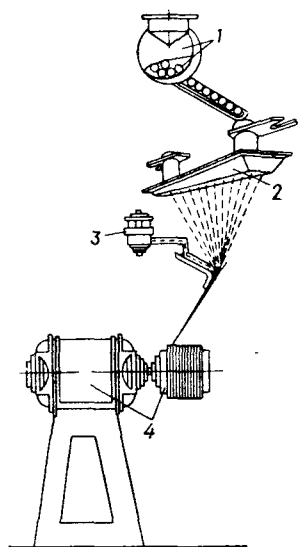


Рис. 92. Схема установки для производства непрерывного стеклянного волокна вытягиванием через фильеры:

1 — бункер для стеклянных шариков; 2 — стеклоплавильный сосуд; 3 — замасливающее устройство; 4 — наматывающее устройство.



## ПРЕССОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Прессовочные материалы имеют значительный удельный вес в суммарном выпуске стеклопластиков. Эти материалы перерабатываются в изделия прямым или литьевым прессованием. Их получают совмещением связующего с наполнителем, при этом материал должен иметь форму удобную для дальнейшей переработки. Выпускают разные типы прессовочных материалов.

Пресс-материал типа СВАМ (стекловолокнистый анизотропный материал) имеет форму листов размером  $2800 \times 2600$  мм, толщиной от 0,1 до 0,7 мм. Эти листы, называемые стеклошпоном, выпускаются разных марок, отличающихся видом связующего. Стеклошпон получают непосредственно в процессе выработки первичных нитей путем их пропитки связующим и склеивания. Пропитанные нити уложены в стеклошпоне параллельно друг другу, в результате такой ориентации материал обладает очень высокими прочностными показателями. Из стеклошпона прессуют листы разной толщины (от 0,5 до 50 мм), в том числе и фольгированные.

Пресс-материалы типа АГ-4 выпускают двух марок: АГ-4с и АГ-4в.

Армирующим наполнителем в материале АГ-4с является стеклолента, изготовленная из крученных нитей, или первичные стеклонити, пропитанные анилинофенолоформальдегидной смолой, модифицированной поливинилбутиралем. Из пресс-материала АГ-4с изделия получают прямым прессованием или намоткой.

Армирующим наполнителем в материале АГ-4в (стекловолокнит) являются срезы первичных стеклонитей, в качестве связующего использована анилинофенолоформальдегидная смола. Этот материал перерабатывается прямым и литьевым прессованием.

Пастообразные композиции (премиксы) состоят из смол, например ненасыщенной полиэфирной, рубленых стеклонитей и других наполнителей.

Предварительно пропитанные материалы (препреги) представляют собой предварительно пропитанные стеклоткани или стеклохолсты, выпускаются в виде рулонов, перерабатываются прямым прессованием.

## СТЕКЛОТЕКСТОЛИТЫ

Слоистые стеклопластики, преимущественно листовые, называются стеклотекстолитами. Стеклотекстолиты получают горячим прессованием пропитанных стеклотканей на этажных гидравлических прессах.

Стеклотекстолиты выпускаются в большом ассортименте, различают стеклотекстолиты электротехнического и конструкционного назначения.

## ИЗДЕЛИЯ ИЗ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Изделия на основе ненасыщенных полиэфирных смол могут быть изготовлены разными методами, ниже приводятся некоторые из них.

**Контактное формование.** При контактном формовании изделие формируется на поверхности формы, при этом заготовки из стекловолоконистого наполнителя укладывают на поверхности формы и затем пропитывают полиэфирной смолой; таким образом накладывают несколько слоев, их число зависит от заданной толщины изделия. Каждый слой уплотняют вручную, прикаткой валиком. Этим методом изготавливают крупногабаритные изделия и изделия сложных форм.

**Контактное формование с напылением стекломассы на форму.** В тех случаях, когда допустимо применение армирующего наполнителя в виде отрезков первичных стеклонитей, нанесение наполнителя и связующего можно механизировать. Для этого существуют специальные установки, в которых при помощи пистолетов-напылителей одновременно наносят на форму наполнитель и связующее, напыленный слой прижимают валиком. Этим методом рекомендуется пользоваться при производстве крупногабаритных изделий.

**Метод с предварительным формованием заготовок из стекловолоконистого наполнителя.** Этим методом получают вначале заготовки из рубленого стекложгута, который напыляют на перфорированную (сетчатую) форму одновременно с клеящим веществом, например поливинилацетатной эмульсией. Вращением формы достигается равномерное распределение наполнителя. Заготовку высушивают, затем снимают с перфорированной формы и помещают в матрицу формы, установленной на прессе, добавляют полиэфирную смолу и смыкают плиты пресса.

**Формование под давлением.** Для улучшения качества изделий стадию отверждения полиэфирной смолы осуществляют под давлением с помощью разных устройств, например:

1) вакуумного мешка, при помощи которого давление на изделие порядка  $0,5—0,8 \text{ кгс/см}^2$  создается вследствие разности между атмосферным давлением и давлением в пространстве под резиновым мешком, герметично уложенным на поверхность заготовки, расположенной на форме; после отсоса воздуха из полости под резиновым мешком он прижимается атмосферным давлением к изделию;

2) автоклава, в который погружается изделие, заключенное в резиновый мешок;

3) пресс-камеры — устройства, состоящего из полого перфорированного пуансона, покрытого резиновым чехлом, и двух полуматриц. По этому способу заготовка прижимается резиновым чехлом к стенкам полуматриц, после нагнетания внутрь пуансона сжатого воздуха давлением  $1,5—2 \text{ ат}$ .

Производство плоского и гофрированного шифера. Изготовление плоского и волнистого стеклошифера осуществляется на специальных агрегатах непрерывно-поточным методом. Армирующим наполнителем является стекловолокно, нарезанное из стекложгута и усиленное непрерывными нитями из капрона, равномерно уложенными по ширине с интервалом 15—20 см. В качестве связующего в производстве листов применяют полиэфирмалеиновые и полиэфиракрилатные смолы. Агрегат для производства плоского и гофрированного шифера состоит из трех основных узлов: 1) узел получения слоя холста из рубленого стекложгута и пропитка его связующим, 2) устройство для формования листа и отверждения смолы и 3) узел обработки листа и превращения его в товарную продукцию.

Метод намотки. Этим методом получают изделия путем намотки на оправки армирующего наполнителя — пропитанного или непропитанного — с одновременным нанесением на него связующего. Методом намотки можно изготавливать трубы, корпуса реактивных двигателей и другие изделия, имеющие форму тел вращения.

## ПРИМЕНЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Стеклопластики широко применяются в разных областях народного хозяйства: в электротехнической промышленности — в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов; в авиационной промышленности и реактивной технике — для изготовления элементов фюзеляжа, корпусов реактивных двигателей и других изделий. Из стеклопластиков изготавливают лодки, катера и теплоходы. Стеклопластики используются в строительстве, например в качестве кровельного и облицовочного материала. Различные области машиностроительной промышленности используют стеклопластики для изготовления разнообразных изделий (кузова автомашин, крыши и сиденья автобусов и вагонов, цистерны, контейнеры и т. п.). Механические свойства некоторых видов стеклопластиков приведены ниже:

	Стеклотек- столит ЭФ 32-301 *	Ориенти- рованный стекло- пластик СВАМ *	Стекловолокнит АГ-4В **	Пластик на ос- нове стекло- мата **
Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>				
при растяжении . .	4000	4500—4700	800—1200	1000—1800
при статическом из- гибе . . . . .	4150	4100—4600	1500—2000	2000—3200
при сжатии . . . .	2600 4*	4200 4*	1300—2000	2000—32 000
Модуль упругости при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	220 000	350 000	120 000—150 000	80 000—100 000
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . . . . .	156	290—310	50—100	70—80

\* Эпоксидно-фенольное связующее.

\*\* Модифицированное фенолоформальдегидное связующее.

\*\*\* Полиэфирное связующее.

\*\* Вдоль слоев.

Эпоксидными соединениями называются вещества, которые содержат в своих молекулах трехчленный цикл, образованный атомом кислорода и двумя атомами углерода, названный эпоксидной группой  $\text{—CH—CH}_2$ . Структура эпоксидной группы является на-



пряженной, поэтому трехчленный цикл стремится раскрыться и вступает в различные реакции.

Известно очень большое число органических соединений, содержащих в своем составе эпоксидные группы, например эпихлоргидрин  $\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{Cl}$ , глицидный спирт  $\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{OH}$ ,

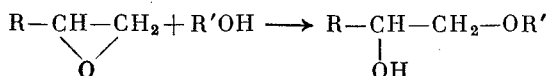


глицидная кислота  $\text{CH}_2\text{—CH—COOH}$  и др.

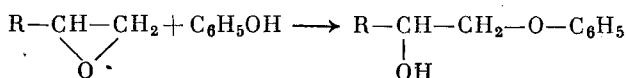


Эпоксидная группа обладает высокой реакционной способностью, для нее характерны реакции присоединения веществ, содержащих группы с одним или несколькими подвижными атомами водорода. Эти реакции сопровождаются раскрытием цикла с образованием гидроксильной группы; примерами могут служить взаимодействия эпоксидных соединений со следующими веществами:

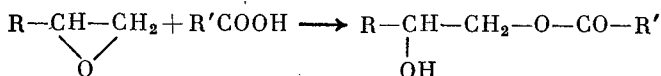
1) спиртом



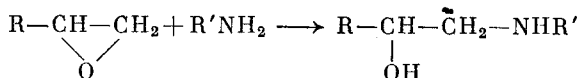
2) фенолом



3) кислотой



4) амином



В молекулах органических соединений могут содержаться не одна, а две или больше эпоксидных групп, соответственно они

называются диэпоксидными и полиэпоксидными соединениями. Полиэпоксидные соединения также легко взаимодействуют с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода. Реакции между эпоксидными смолами и полифункциональными соединениями (например, кислотами, их ангидридами, аминами и др.) приводят к образованию сетчатых полимеров, обладающих ценными техническими свойствами.

Процесс превращения линейных эпоксидных соединений в трехмерные полимеры называется отверждением. Эпоксидные соединения (олигомеры), способные отверждаться, принято называть эпоксидными смолами.

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Эпоксидные смолы получают двумя методами:

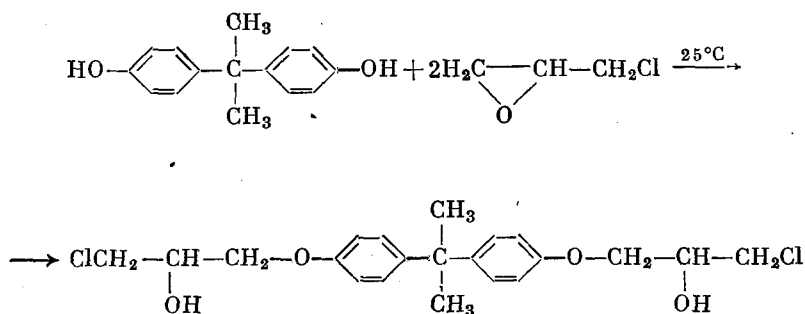
взаимодействием эпоксисоединений с полифункциональными соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, например, реакциями между эпихлоргидрином и моно- и двухатомными фенолами, резорцином, анилином, гликолями, фенольными смолами и т. д.;

введением эпоксидных групп в ненасыщенные соединения, воздействием надкислот (надуксусной  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , надбензойной  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$  и др.).

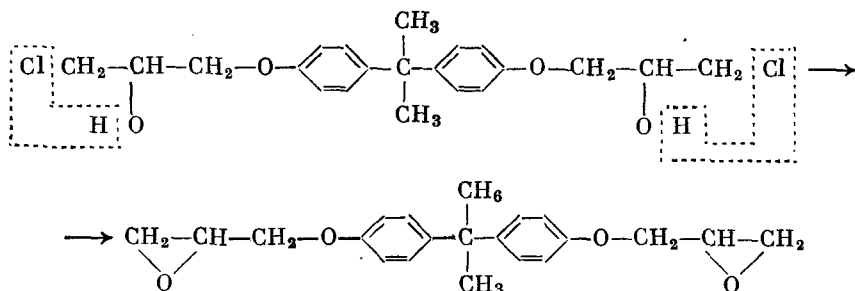
Первым методом — реакциями эпихлоргидрина с полифункциональными соединениями — могут быть получены следующие группы эпоксидных смол:

1. Эпоксидные смолы, содержащие циклические звенья в молекулах, например:

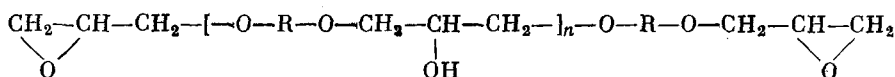
а) диановые смолы (олигомеры) — продукты конденсации дифенилолпропана (диана) с эпихлоргидрином в присутствии щелочи



При таком положении гидроксильной группы и хлора легко отщепляется хлористый водород и вновь образуется эпоксидная группа:



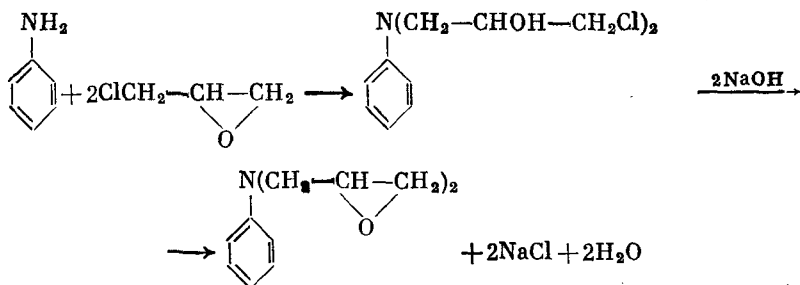
Эти группы реагируют со следующими молекулами 4,4'-диоксидифенилпропана и т. д., конечным продуктом является эпоксидная смола (олигомер):



где R — радикал дифенилолпропана.

Степень полимеризации  $n = 2 \div 7$ . Вторичные гидроксильные группы и концевые эпоксидные придают олигомеру высокую химическую активность;

б) азотсодержащие смолы — продукты конденсации аминов, например анилина, с эпихлоргидрином:

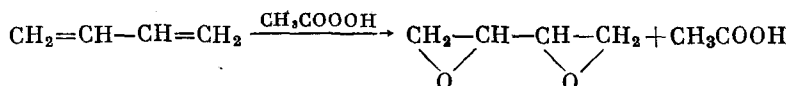


2. Полиэпоксидные смолы, образованные, например, при взаимодействии новолачных олигомеров с эпихлоргидрином.

3. Алифатические эпоксидные смолы, которые получают конденсацией гликолей (этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и т. д.) с эпихлоргидрином.

В т о р ы м м е т о д о м получают эпоксидные соединения прямым эпексидированием, например:

а) при действии на дивинил надуксусной кислоты:



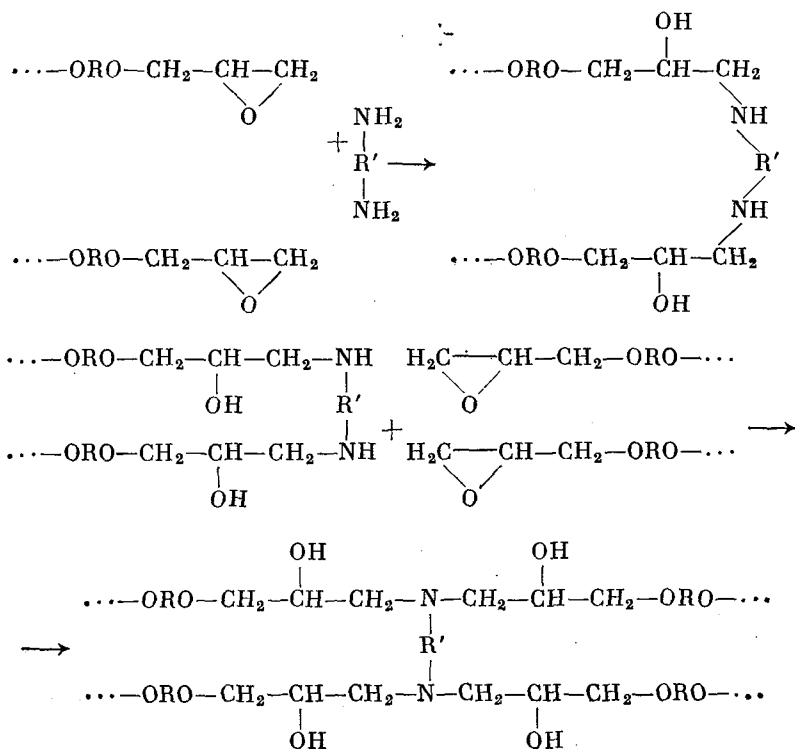
б) при действии надуксусной кислоты на низкомолекулярные полимеры дивинила и его сополимеров со стиролом; при этом в

молекулах полимеров образуются эпоксидные группы, которые располагаются вдоль всей цепи, кроме того в них содержатся реакционно-способные двойные связи. Продукты реакции представляют собой эпоксидные смолы, приближающиеся по свойствам к диановым.

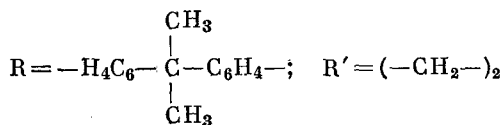
### ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Эпоксидные смолы (олигомеры) приобретают ценные технические свойства после отверждения. Этот процесс может быть выполнен несколькими способами; наиболее распространенным является взаимодействие гидроксильных или эпоксидных групп олигомера с ди- и полифункциональными отвердителями. В качестве отвердителей обычно применяют органические основания (ди- и полиамины, гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин и др.) и органические кислоты (ди- и поликислоты и их ангидриды).

Первичные и вторичные амины взаимодействуют с концевыми эпоксидными группами по схеме:

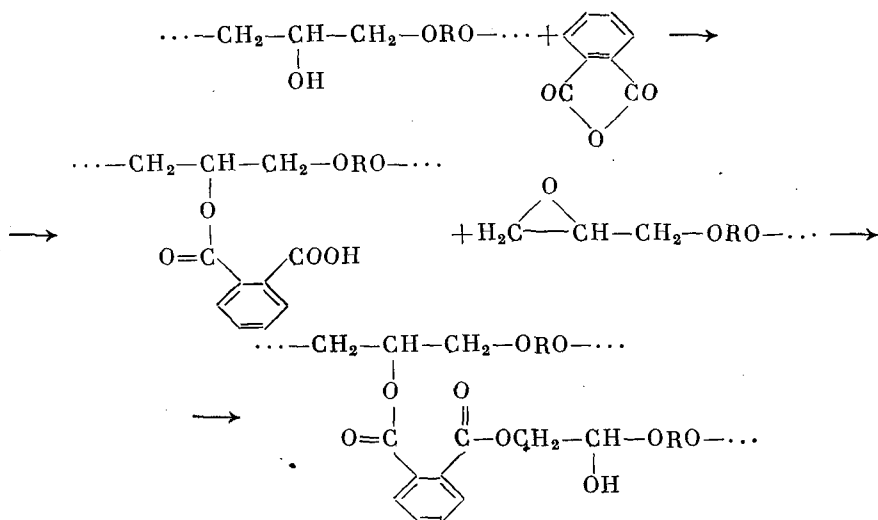


где



Алифатические амины очень активны, ароматические — менее реакционноспособны. Вторичные амины реагируют медленнее, чем первичные. Реакция с первичными аминами сопровождается выделением тепла и протекает с большой скоростью, поэтому отверждение аминами можно проводить при комнатной температуре — это позволяет получать изделия больших размеров. Отверждение аминами не сопровождается выделением побочных продуктов, поэтому усадка отвержденных смол незначительна.

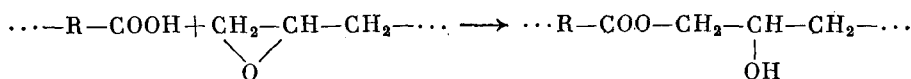
Отверждение ангидридами двухосновных кислот протекает в результате взаимодействия вначале гидроксильных групп олигомеров с ангидридами с образованием сложноэфирной связи, а затем получившейся карбоксильной группы с эпоксигруппой, при этом образуется новая гидроксильная группа:



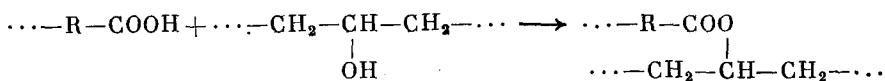
Гидроксильная группа может взаимодействовать с другой молекулой ангидрида и т. д.

Для отверждения используют ангидриды: малеиновый, фталевый, метилтетрагидрофталевый, пиромеллитовый и др. При отверждении ангидридами не выделяется воды и других побочных продуктов. Третичные амины, спиртовые или карбоксильные группы ускоряют процесс отверждения. При отверждении дикарбоновыми кислотами происходят следующие реакции:

а) между карбоксильной и эпоксидной группами

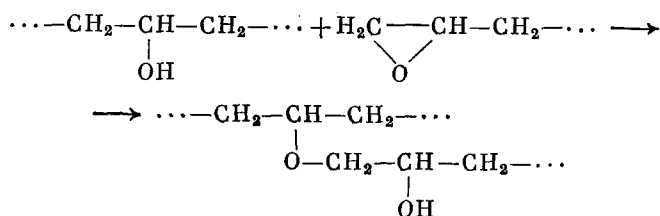


б) между карбоксильной и гидроксильной группами

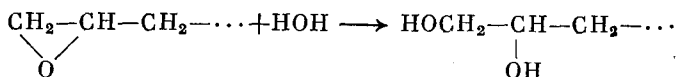




в) между гидроксильной и эпоксидной группами



г) гидролиз эпоксидной группы



При выборе отвердителя руководствуются *жизнеспособностью* смеси смолы с отвердителем, т. е. способностью сохранять нужную степень текучести, удобную при использовании смеси смолы с отвердителем.

Низкомолекулярные смолы типа ЭД-5 отверждают главным образом алифатическими аминами (жидкими); смолы ЭД-П и ЭД-Л, обладающие более высоким молекулярным весом, отверждают ангидридами кислот или ароматическими аминами.

Отверждение аминами протекает при комнатных температурах, но для достижения оптимальных свойств смолы его завершают при 80—120 °С в течение нескольких часов. Отверждение ангидридами дикарбоновых кислот проводят при 120—200 °С.

Свойства отвержденных смол зависят от природы и количества отвердителя; например, смолы, отвержденные ангидридами двухосновных кислот, обладают более высокой теплостойкостью, чем отвержденные аминами.

При совместном отверждении смеси разных эпоксидных смол образуются шпите полимеры, состоящие из чередующихся звеньев. Подбирая смеси разных исходных эпоксидных смол, можно получать отвержденные продукты с заданными свойствами; например, если к диановым смолам (ЭД-5, ЭД-6) добавить эпоксидные смолы с алифатическими звеньями (продукты конденсации эпихлоргидрина с гликолями), то отвержденные полимеры будут обладать большей эластичностью, чем отвержденные диановые смолы.

Отверждение эпоксидных смол может происходить и в результате полимеризации эпоксидных групп ( $\alpha$ -окисных циклов) в присутствии каталитических систем, а также если функциональные группы макромолекулы реагируют между собой с образованием поперечных связей.

Из большого многообразия эпоксидных смол наиболее распространенными являются диановые смолы; в суммарном выпуске эпоксидных смол их производство превышает 90%.

Из дифенилолпропана и эпихлоргидрина в зависимости от соотношения между ними могут быть получены смолы с разными свойствами:

Мольные соотношения эпихлоргидрина и дифенилолпропана . . .

Молекулярный вес . . . . .

Количество эпоксидных групп, %

2	1.8	1.6	1.4	1.33	1.2	1.143
340	400	500	800	900	1500	2000
25	21	16	11	9	6	4

## ЭПОКСИДНЫЕ ДИАНОВЫЕ СМОЛЫ

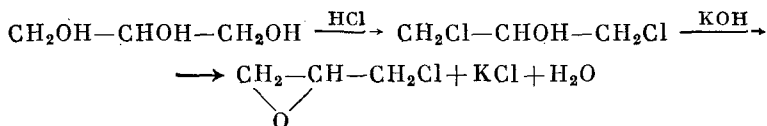
### Сырье

Эпихлоргидрин  $\text{ClCH}_2\text{—CH—CH}_2$  может быть полу-

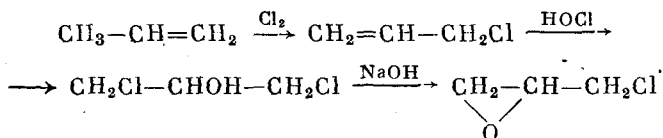


чен двумя методами: а) из глицерина и б) из пропилена.

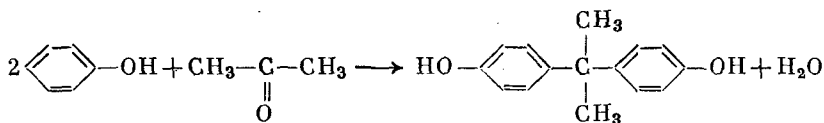
При нагревании глицерина с соляной кислотой образуется дихлоргидрин глицерина, из него при действии щелочи получают эпихлоргидрин:



Для получения эпихлоргидрина из пропилена его хлорируют при высокой температуре под давлением до аллилхлорида, из которого при действии хлорноватистой кислоты получают дихлоргидрины глицерина; последние под действием щелочи превращаются в эпихлоргидрин:



Дифенилолпропан получают конденсацией фенола с ацетоном в присутствии серной или соляной кислоты:



### Технология производства

Промышленный выпуск эпоксидных диановых смол в СССР был начат в 1956 г.

Сущность технологического процесса производства диановых смол заключается в конденсации дифенилолпропана с эпихлоргид-

рином и последующей очистке смолы от побочных продуктов — поваренной соли и глицерина.

Загрузка компонентов для одной из марок смол (ЭД-5) производится в следующих количествах:

	вес. ч.	моль
Дифенилолпропан . . . . .	100	1
Эпихлоргидрин . . . . .	105,7	10
Едкий натр . . . . .	35,1	2

Основные стадии процесса: дозировка сырья, конденсация, промывка смолы, отгонка азеотропной смеси, фильтрование и сушка. Поликонденсацию проводят с большим избытком эпихлоргидрина при 75—85 °С в течение 4—5 ч; после окончания процесса поликонденсации отгоняют эпихлоргидрин под вакуумом и смолу отмывают смесью толуола и воды от хлористого натрия и побочных продуктов. При наличии хлора в толуольном растворе смолы в него добавляют водный раствор щелочи и проводят омыление — дегидрохлорирование. После отстоя толуольный раствор смолы вторично промывают водно-толуольной смесью, затем щелочь нейтрализуют двуокисью углерода. После слива из реактора нижнего и промежуточного слоев отгоняют азеотропную смесь толуол — вода. Толуольный раствор смолы фильтруют и затем из него под вакуумом отгоняют толуол. Готовую смолу сливают через сетку в бидоны.

Непрерывным методом поликонденсацию дифенилолпропана с эпихлоргидрином проводят в присутствии растворителей в аппаратах идеального смешения.

### СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Свойства эпоксидных смол — технологические (вязкость, жизнеспособность, экзотермический эффект при отверждении), физико-механические и электроизоляционные — можно изменять путем смешения разных эпоксидных смол, а также модификации — совмещения эпоксидных смол с другими полимерами: полиэфирными олигомерами, реакционноспособными низковязкими каучуками (тиоколы, карбоксилированные каучуки), фенолоформальдегидными, мочевиноформальдегидными, полиамидными, кремнийорганическими смолами и др.

Наиболее эффективными модификаторами являются вещества, образующие со смолой или отвердителем привитые сополимеры, в процессе совмещения или отверждения.

Модификаторы могут повысить теплостойкость, прочностные характеристики и морозостойкость отвержденных смол.

Для придания эластичности отвержденным композициям в них вводят 5—15% пластификаторов (дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.).

Композиции эпоксидных смол с модификаторами называются *компаундами*. Эпоксидные компаунды отличаются от диановых

эпоксидных смол меньшей вязкостью, большей жизнеспособностью и меньшим экзотермическим эффектом при реакции отверждения.

Свойства компаундов можно также изменять, вводя в них разные наполнители: порошкообразные, волокнистые и ткани. Минеральные порошкообразные наполнители (песок, кварц, фарфоровая мука, маршалит, графит и др.) повышают твердость и теплостойкость, снижают усадку и температурный коэффициент линейного расширения; наполнители снижают стоимость композиции. Применение армирующих наполнителей — стекловолокна и стеклотканей — позволяет получать высокопрочные стеклопластики.

Основные направления, в которых используются эпоксидные смолы и компаунды:

1. Изоляция и герметизация изделий, в первую очередь в электротехнической и радиоэлектронной промышленности.

Использование эпоксидных смол для этих целей приводит к значительной экономии цветных металлов, уменьшению веса и габаритов аппаратуры.

2. Изготовление технологической оснастки в машиностроении (штампы, модели, копии и др.).

Оснастка на основе эпоксисмол дешевле металлической.

3. Клеи для металлов и других материалов, в том числе и конструкционные клеи, используемые в разных отраслях промышленности (автомобильная, авиационная и др.).

4. Исправление дефектов литья цветных и черных металлов и ремонт металлических деталей и трубопроводов.

5. Производство теплостойких стеклопластиков конструкционного и электротехнического назначений.

6. Защитные покрытия ряда изделий и сооружений.

Смолы ЭД-5 и ЭД-6 применяют преимущественно для пропитки, заливки, связующего для стеклопластиков и клеев холодного отверждения.

Смолы ЭД-П и ЭД-Л используют главным образом для изготовления средне- и крупногабаритных изделий в электро- и радиоэлектронной промышленности, производства стеклопластиков, а также лаков и клеев горячего отверждения.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Э п и х л о р г и д р и н ядовит, пары его раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, проникают через кожу. При попадании на кожу вызывает кожные заболевания. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе 0,001 мг/л.

Легковоспламеняющаяся жидкость.

Д и ф е н и л о л п р о п а н производит местное раздражение и обжигающее действие на кожу и дыхательные пути. При длительном действии вызывает стойкий катаральный конъюнктивный дерматит и действует на центральную нервную систему.

Э п о к с и д н ы е с м о л ы могут вызывать заболевания кожи: дерматиты, экземы, опухоли на лице и руках.

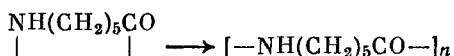
При производстве эпоксидных полимеров и работе с ними должно быть герметизировано оборудование, смонтированы общеобменная и местные вентиляционные системы и использованы индивидуальные средства защиты.

Полиамидами называются гетероцепные высокомолекулярные соединения, которые содержат в основном звене амидную группу  $-\text{CONH}-$ \*

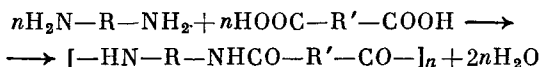
Впервые промышленное производство одного из полиамидов (найлона 6,6) было организовано в США в 1938 г.

Промышленные методы синтеза полиамидов:

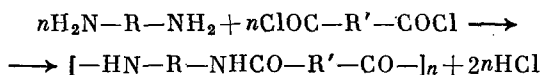
1. Полимеризация циклических лактамов аминокислот



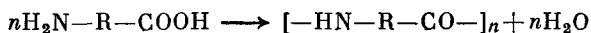
2. Поликонденсация диаминов с дикарбоновыми кислотами



3. Поликонденсация диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот



4. Гомополиконденсация  $\omega$ -аминокислот



Синтезировано много сополимеров, например из капролактама и адипиновой кислоты с гексаметилендиамином или адипиновой и себациновой кислот с гексаметилендиамином.

Для характеристики химического строения полиамидов приняты цифровые обозначения. В алифатических полиамидах, если они синтезированы из одного мономера, после слова «полиамид» ставится одна цифра, соответствующая числу атомов углерода в мономере, например поликапроамид (капрон), синтезируемый полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама  $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ , называют полиамид 6. Если

\* Полиамиды угольной кислоты образуют группу полимочевин, в их цепях содержатся группы  $-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-$



полиамид получен поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами или их производными, то число цифр указывает число исходных компонентов, из которых образован полиамид, цифры до запятой соответствуют числу атомов углерода в диаминах, после запятой — в дикарбоновых кислотах. Полиамид, полученный из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты — полигексаметиленадипамид, называют полиамид 6,6, соответственно полигексаметиленсебацинамид — полиамид 6,10.

Названия сополимеров образуют из наименований каждого компонента с указанием состава в процентах, например, полиамид 6,6/6,10 (65 : 35) состоит из 65% полиамида 6,6 и 35% полиамида 6,10.

Из всего многообразия синтезированных полиамидов в промышленности используются преимущественно следующие:

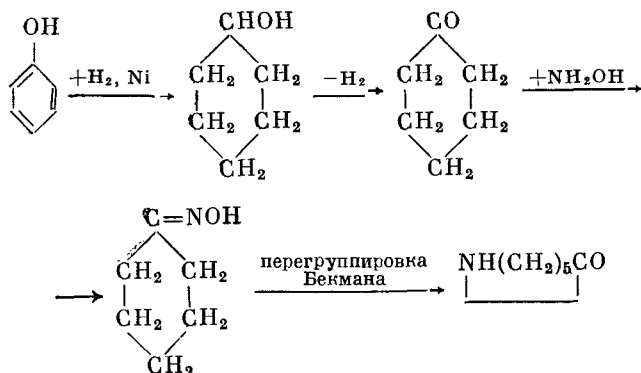
- поли-ε-капроамид — полиамиды (капрон, нейлон 6);
- полигексаметиленадипамид — полиамид 6,6 (анид, нейлон 6,6);
- полигексаметиленсебацинамид — полиамид 6,10;
- поли-ω-ундеканамид — полиамид 11;
- сополимеры.

## ПОЛИКАПРОАМИД

По объему производства поликапроамид (капрон, нейлон 6) занимает в СССР первое место в группе полиамидов.

### Сырье

Поликапроамид получают из ε-капролактама. ε-Капролактама может быть получен из фенола по схеме: гидрирование фенола в циклогексанол, дегидрирование циклогексанола в циклогексанон, оксимирование циклогексанона с образованием оксима циклогексанона и изомеризация оксима циклогексанона в ε-капролактама:

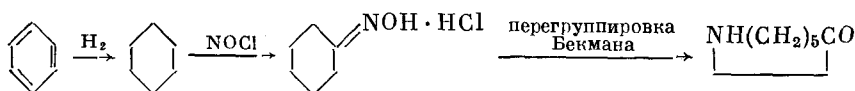


Длительное время фенол был основным сырьем в производстве ε-капролактама, в последнее время все в возрастающих масштабах

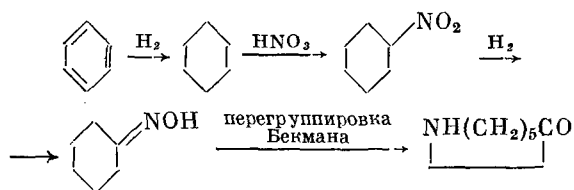
используется более дешевый бензол, из которого получают  $\epsilon$ -капролактam разными способами.

Получение  $\epsilon$ -капролактама из бензола основано на гидрировании бензола до циклогексана и последующего его превращения разными способами в циклогексаноноксим и далее в  $\epsilon$ -капролактама, например:

а) фотохимическим нитрозированием циклогексана



б) нитрованием циклогексана

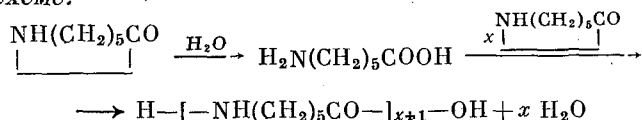


в) гидрированием бензола с последующим окислением циклогексана в циклогексанон и циклогексанол, оксимированием циклогексанона и изомеризацией его в  $\epsilon$ -капролактама.

### Основные закономерности полимеризации $\epsilon$ -капролактама

Полимеризация  $\epsilon$ -капролактама протекает под действием соединений, способствующих раскрытию цикла, например, воды, спиртов, кислот, оснований. Процесс полимеризации в присутствии воды называют *гидролитической полимеризацией*; под действием воды происходит гидролиз капролактама с образованием  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, которая и является в действительности катализатором процесса.

Процесс гидролитической полимеризации  $\epsilon$ -капролактама протекает по схеме:



Гидролиз  $\epsilon$ -капролактама происходит медленно, поэтому в промышленных процессах обычно вводят в реакцию в качестве катализатора  $\epsilon$ -аминокапроновую кислоту или соль АГ (продукт взаимодействия эквимолекулярных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина). Воду, выделяющуюся при полимеризации, нужно непрерывно удалять. Повышение температуры увеличивает скорость реакций и понижает молекулярный вес полимера, оптимальная температура 250—260 °С.

Равновесный характер реакции не позволяет осуществить 100%-ную конверсию мономера, поэтому в полимере всегда содержится некоторое количество мономера и водорастворимых олигомеров, которые удаляют промывкой горячей водой или вакуумированием.

Во избежание окисления расплавленного полиамида процесс проводят в атмосфере азота.

В полиамиде, образующемся при гидролитической полимеризации, содержатся свободные концевые карбоксильные и аминогруппы, которые могут вызывать деструктивные реакции ацидолиза и аминолиза. Получить термостабильный полимер можно в том случае, если блокировать эти группы монофункциональным соединением, которое реагирует с концевыми группами и, следовательно, стабилизирует полимер. Доступным стабилизатором, используемым на практике, является уксусная кислота.

### Технология производства

В промышленности широко используется непрерывный метод гидролитической полимеризации капролактама в присутствии катализаторов, например водных растворов соли АГ. Полимеризация протекает в колонном аппарате, без давления, в атмосфере азота. В полимере, выгружаемом из колонны, содержится 8—10% мономера и низкомолекулярных примесей, растворимых в воде, которые извлекают из него промывками горячей водой — экстракцией.

Основные стадии производства поликапроамида непрерывным методом в колонном аппарате: 1) подготовка сырья; 2) полимеризация; 3) охлаждение полимера; 4) измельчение полимера; 5) промывка (экстракция); 6) сушка; 7) расфасовка и упаковка готового продукта.

Схема непрерывного производственного процесса приведена на рис. 93.

Капролактамы подают в бункер 1, который питает плавитель 2. В расплав добавляют стабилизатор. Расплавленный капролактамы непрерывно загружают в колонну 4. Раствор соли АГ готовят в аппарате 5, откуда дозированные количества ее подают в колонну 4. Смесь паров воды и капролактама, выделяющихся в колонне 4, поступает в теплообменники 6, в которых капролактамы конденсируются и стекает обратно в колонну, а вода стекает в сборник 7. Низ колонны заканчивается щелевидной фильерой, из которой выдавливается расплавленный поликапроамид, охлаждаемый на поверхности барабана 8 или в ванне с проточной водой. С помощью направляющих валиков 9 и тянущих валиков 10 ленты или жгуты поликапроамида измельчаются на резательном станке 11. Измельченный поликапроамид направляют в бункер 12, а из него — в экстрактор 13. Экстракцию проводят несколько раз, при этом содержание водорастворимых примесей может быть понижено до 0,5%. Промытый полимер высушивают в вакуум-сушилке 14, затем охлаждают и расфасовывают.



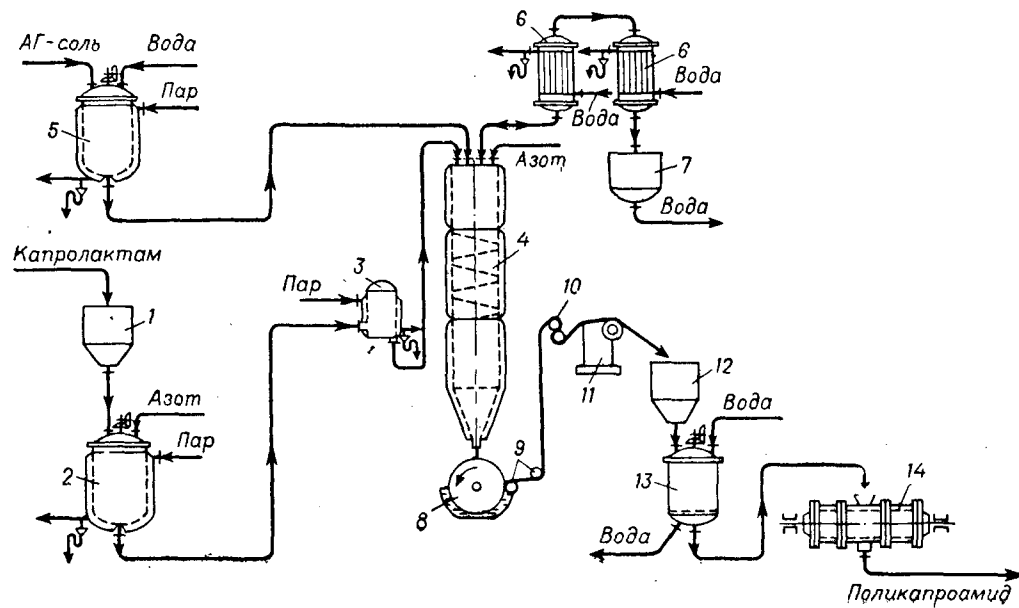
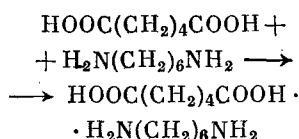


Рис. 93. Схема процесса производства поликапролактама:  
 1 — бункер; 2 — плавитель капролактама; 3 — фильтр; 4 — колонна; 5 — аппарат для растворения соли АГ; 6 — теплообменник; 7 — сборник для воды; 8 — охлаждающий барабан; 9 — направляющие валки; 10 — тянущие валки; 11 — резательный станок; 12 — бункер для крошки; 13 — экстрактор; 14 — вакуум-сушилка.

Промывная вода после первой экстракции содержит ~5% капролактама. Ее направляют на выпарную установку, где вода отгоняется, и в кубе остается поликапроамид, который очищают вакуум-дистилляцией и возвращают в производство.

## ПОЛИАМИД 6,6

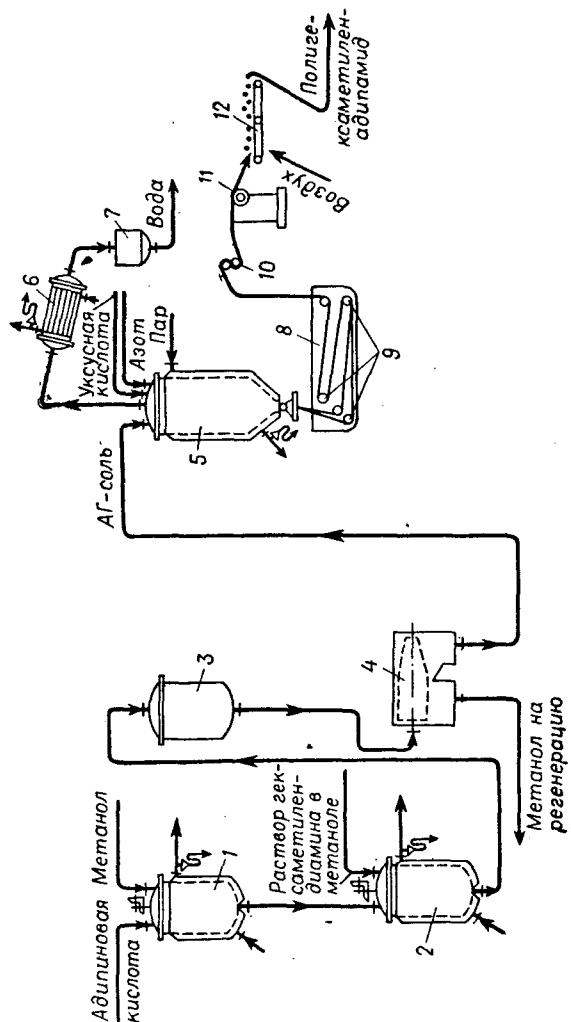
В выпуске полиамидов во всем мире полиамиду 6,6 (анид, нейлон 6,6) принадлежит первое место по объему производства. Его получают из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Полимер с высоким молекулярным весом можно получить лишь из эквимолекулярных количеств исходных компонентов, так как избыточные количества мономеров вызывают деструктивные реакции аминотропизации или ацидотропизации. Чтобы исключить возможность нарушения эквимолекулярного соотношения мономеров в реакционной среде, предварительно получают соль АГ — продукт взаимодействия эквимолекулярных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



Поликонденсацию соли АГ проводят периодическим методом в автоклаве

Рис. 94. Схема процесса производства полигексаметилендиамида:

1 — аппарат для растворения адипиновой кислоты; 2 — аппарат для осаждения соли АГ; 3 — промежуточная емкость; 4 — центрифуга; 5 — автоклав; 6 — охлаждающая ванна; 7 — мерник; 8 — охлаждающая ванна; 9 — направляющие валки; 10 — тянущие валки; 11 — режущий станок; 12 — сушилка.



под максимальным давлением 15—16 ат при 270—280 °С, в присутствии стабилизатора — уксусной кислоты (0,005—0,0075 моль на 1 моль соли АГ). В этих условиях получают полимер, в котором содержание мономера и низкомолекулярных фракций не превышает 1%.

Основные стадии производства полигексаметиленадипамида (полиамида 6,6): приготовление соли АГ, поликонденсация соли АГ; охлаждение полимера; измельчение; сушка. Схема процесса производства полигексаметиленадипамида изображена на рис. 94.

Метанольные растворы адипиновой кислоты и гексаметилендиамина смешивают при нагревании в аппарате 2. Полученный раствор соли АГ охлаждают в емкости 3, при этом соль выкристаллизовывается. Кристаллы соли отделяют на центрифуге 4. Соль можно дополнительно очистить перекристаллизацией. Соль АГ загружают в автоклав 5. Пары воды, выделяющейся при поликонденсации, направляют в холодильник 6, а оттуда в мерник 7. Остатки воды удаляют под вакуумом. После окончания поликонденсации полимер выдавливают из автоклава сжатым азотом через фильеру в охлаждающую ванну 8 с проточной водой, откуда ленты или жгуты полимера направляют в резательный станок 11. Гранулы полимера сушат в сушилке 12 и подают на упаковку.

### СОПОЛИМЕРЫ

Сополимеры могут быть получены при взаимодействии нескольких мономеров между собой, например соли АГ и  $\epsilon$ -капролактама (полиамид 6,6/6) или адипиновой и себациновой кислот и гексаметилендиамина и т. д. Если применять разные мономеры и изменять соотношение между ними, можно получить широкую гамму сополимеров с разными свойствами. Сополиамиды характеризуются менее регулярным строением, чем полиамиды. Уменьшение регулярности структуры сополиамидов приводит к уменьшению степени кристалличности, понижению температуры плавления, увеличению растворимости в полярных растворителях и изменению других физико-механических свойств.

Повышенная растворимость сополиамидов по сравнению с полиамидами способствовала их применению для изготовления спиртовых лаков и клеев.

### СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ

Молекулярный вес полиамидов, используемых в технике, находится в пределах 8000—25000, их полидисперсность невелика. Макромолекулы полиамидов имеют линейное строение. Полиамиды характеризуются высокой степенью кристалличности. По внешнему виду они представляют собой роговидные непрозрачные материалы.

**Механические свойства.** Полиамиды обладают высокими механическими свойствами, особенно жесткостью и прочностью на изгиб.

Свойства поликапроамида (полиамид 6), полигексаметиленадипамида (полиамид 6,6), полигексаметиленсебацинамида (полиамид 6,10) и полиамида 6,6/6 (50 : 50) приведены ниже:

	Полиамид 6	Полиамид 6,6	Полиамид 6,10	Полиамид 6,6/6 (50 : 50)
Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>				
при растяжении . . . . .	550—700	800—1100	450—500	450—500
» сжатии . . . . .	850—1000	1000—1200	850—1000	700—850
» статическом изгибе . . . . .	900—1000	1000—1100	1000—1200	280—300
Модуль упругости при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	8000— 10 000	16 000	11 000— 12 000	5600
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . . . . .	100—130	100—160	100—120	200—250
Относительное удлинение при разрыве, % . . . . .	100—150	100	100	300—350
Твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup> . . . . .	10—12	8—10	10—15	4—4,5

Прочность при растяжении может быть увеличена ориентацией материала, при этом падает относительное удлинение. Неориентированные полиамиды становятся хрупкими при температурах —10—15 °С, ориентированные сохраняют прочность до —25—30 °С.

Отличительной особенностью полиамидов является высокая поверхностная твердость и прочность под действием ударных нагрузок.

Полиамиды обладают низким коэффициентом трения, поэтому детали из них успешно эксплуатируются в узлах трения. К числу недостатков полиамидов следует отнести ползучесть.

**Т е п л о ф и з и ч е с к и е с в о й с т в а.** Температура плавления полиамида 6 210—215 °С, полиамида 6,10 213—221 °С, полиамида 6,6/6 168—175 °С. Переход из твердого состояния в жидкое происходит в узком интервале, при этом в большинстве случаев при температурах ниже температуры плавления не наступает заметного размягчения.

С увеличением числа амидных групп в макромолекуле повышается температура плавления. Полиамиды, отличающиеся между собой числом групп  $\text{NH}_2$  между амидными группами на единицу, отличаются температурами плавления — с нечетным числом групп  $\text{NH}_2$  плавятся при более низкой температуре.

Недостатком полиамидов является плохая теплопроводность.

**В о д о п о г л о щ е н и е.** Полиамид 6, полиамид 6,6 и полиамид 6,6/6 обладают относительно высоким поверхностным водопоглощением, порядка 6—12%, водопоглощение полиамида 6,10 < 0,4%, поэтому из него изготавливают изделия с повышенной водостойкостью. В зависимости от величины поглощенной влаги изменяются и механические свойства. Хорошо высушенные изделия становятся хрупкими, а при поглощении влаги — вновь эластичными. Оптимальные свойства изделия из полиамидов приобретают при определенном содержании влаги.

**Электрические свойства.** В сухом состоянии полиамиды обладают сравнительно хорошими диэлектрическими свойствами ( $\text{tg } \delta$  полиамида 60,02—0,03), под действием влаги эти свойства снижаются. Удельное объемное сопротивление полиамида  $6 \cdot 10^{14}$ ; после семидневного пребывания в воде оно снизилось до  $4,3 \cdot 10^9$ .

**Атмосферостойкость.** В атмосферных условиях полиамиды разрушают, их стойкость к старению может быть увеличена введением стабилизаторов, например ароматических аминов (фенил- $\alpha$ -нафтиламин, фенил- $\beta$ -нафтиламин и др.).

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ

В больших промышленных масштабах производятся поликапроамид (капрон) и политексаметиленадипамид (найлон 6,6). Основные направления, в которых используются эти полиамиды, — производство волокон и пластических масс.

Низкий коэффициент трения, хорошая износостойкость и высокие механические свойства позволяют изготавливать из полиамидов машиностроительные детали, главным образом подшипники, шестерни, и втулки.

Недостатками полиамидов являются плохая теплопроводность, большой коэффициент теплового расширения, значительное водопоглощение и сравнительно небольшая твердость. В известной мере перечисленные недостатки полиамидов могут быть уменьшены введением в полиамиды наполнителей, например дисульфида молибдена, графита, талька. Это дает возможность увеличить объем использования полиамидов для изготовления разных машиностроительных деталей.

Полиамиды находят применение для изготовления пропиточных составов, клеев и покрытий, наносимых на поверхности из растворов, а также в виде порошков с последующим оплавлением частиц.

Сравнительно ограниченное потребление полиамидных полимеров для изготовления пластических масс объясняется в значительной мере их высокой стоимостью. Доля полиамидов в суммарном выпуске пластических масс в большинстве стран с развитой промышленностью пластических масс — около 1%.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

**Гексаметилендиамин** действует раздражающе на кожу и слизистые оболочки глаз, вызывает изменение состава крови, а также нарушения в деятельности сердца, легких и почек. Предельно допустимая концентрация в воздухе  $1 \text{ мг/м}^3$ .

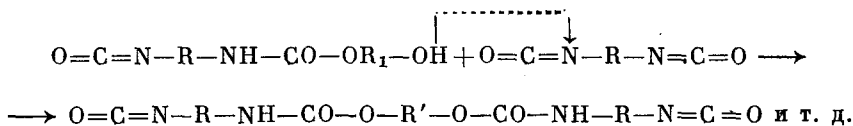
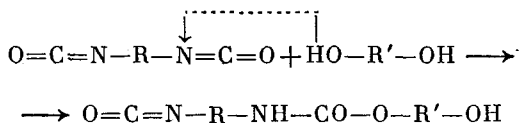
**ε-Капролактam** может вызывать изжогу, головные боли, тошноту; при остром отравлении появляются судороги и одышка. Предельно допустимая концентрация в воздухе  $10 \text{ мг/м}^3$ .

При контакте с открытым огнем полиамиды загораются; пылевоздушные смеси полиамидов взрывоопасны.

Помещения, в которых организовано производство полиамидов, должны быть оснащены общеобменной и местными вентиляционными системами и оборудованы в соответствии с нормами для производств данной категории.

Гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи повторяющиеся уретановые группы  $-\text{NHCOO}-$ , называются полиуретанами.

Полиуретаны обычно синтезируют совместной полимеризацией многоатомных спиртов с полиизоцианатами. При совместной полимеризации двухатомных спиртов с диизоцианатами, протекающей по ступенчатому механизму (миграционному), реакция сопровождается переходом атома водорода из гидроксильной группы спирта к атому азота изоцианатной группы по следующей схеме:



Реакция образования полиуретанов сопровождается выделением значительных количеств тепла.

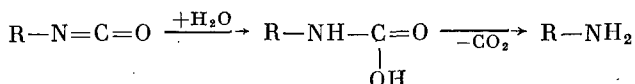
Взаимодействие двухатомных спиртов с диизоцианатами приводит к образованию молекулярных цепей линейного строения; при взаимодействии диизоцианатов с соединениями, содержащими больше двух гидроксильных групп, или при взаимодействии три- и полиизоцианатов с двухатомными спиртами образуются сшитые полиуретаны.

По ряду свойств линейные полиуретаны на основе низкомолекулярных гликолей сходны со свойствами полиамидов; отличаются они лучшей растворимостью в органических растворителях, меньшей гигроскопичностью, большей стойкостью к агрессивным средам и лучшей эластичностью. Из полиуретанов изготавливают литые изделия, лаки, клеи, каучуки и пенополиуретаны. Последняя область применения является основной.

## ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ

Пенополиуретаны получают в результате взаимодействия ди- или полиизоцианатов с полиоксисоединениями в присутствии воды и катализаторов.

В реакционной среде происходит не только ступенчатая полимеризация полиизоцианатов с полиоксисоединениями, но и реакция между изоцианатами и водой, сопровождающаяся выделением двуокиси углерода, являющегося вспенивающим агентом

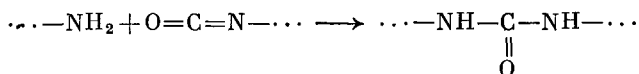


Пенополиуретаны делятся на две группы: *жесткие* и *эластичные*. Различие в свойствах материалов этих двух групп обусловлено структурой полимеров, содержанием в них поперечных связей. В жестких полимерах больше поперечных связей, чем в эластичных. Степень сшивания полимера зависит в первую очередь от степени разветвленности исходного полиоксисоединения (полиэфира). Эластичные полимеры получают на основе линейных или слегка разветвленных соединений, жесткие — на основе сильно разветвленных соединений. В пределах каждой группы пенополиуретанов можно получать гамму материалов с разными свойствами. Это различие зависит от молекулярного веса полиоксисоединения; химического состава полиоксисоединения; свойств полиизоцианата; количественного соотношения между полиоксисоединением и диизоцианатом. Свойства пенополиуретанов изменяются также в зависимости от их плотности.

Плотность пенополиуретанов можно регулировать количеством воды; чем больше воды участвует в реакции, тем меньше кажущаяся плотность пенополиуретана, соответственно больше вводится изоцианатных групп.

### Основные закономерности образования пенополиуретанов

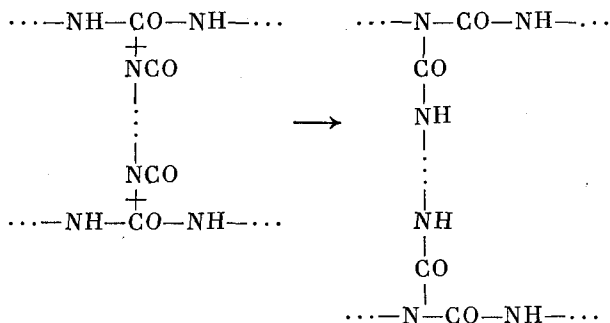
Изоцианатные группы обладают высокой реакционной способностью, они легко взаимодействуют не только с водой, но и аминами, органическими кислотами и другими соединениями, содержащими подвижный атом водорода. Поэтому наряду с основным взаимодействием между полиоксисоединением и диизоцианатами, а также водой и диизоцианатами протекает реакция между первичными аминами, образовавшимися при взаимодействии изоцианатов с водой, и изоцианатами:



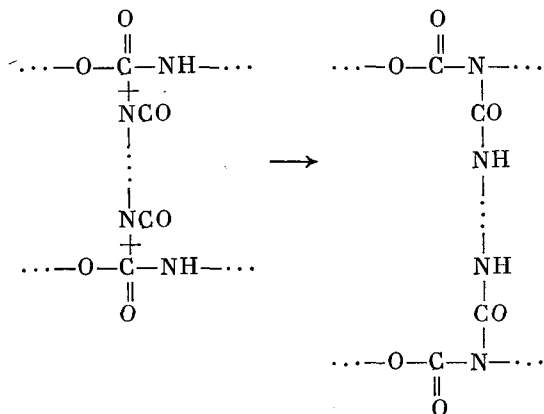
В результате этой реакции образуются замещенные мочевины (карбамиды).

Следовательно, в реакционной массе содержатся соединения, содержащие уретановые и замещенные карбамидные группы, в которых имеются подвижные атомы водорода, способные взаимодействовать с изоцианатными группами, поэтому при повышенной температуре происходит сшивание линейных молекул, которое может осуществляться тремя путями:

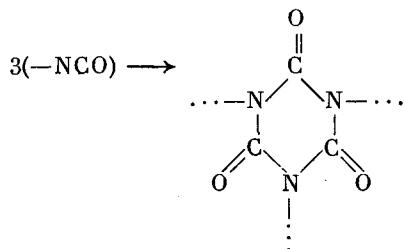
а) взаимодействием водородов мочевиновых групп одних молекул с изоцианатными группами других молекул:



б) взаимодействием водородов уретановых групп одних молекул с изоцианатными группами других молекул:



в) полимеризацией свободных изоцианатных групп с образованием замещенных изоциануратов:

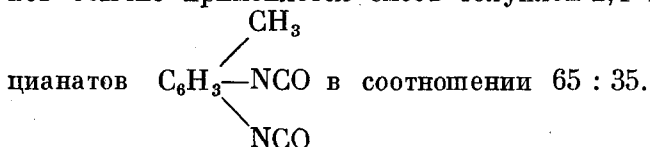




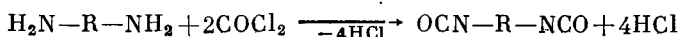
Реакции образования полиуретанов протекают медленно даже при повышенных температурах, поэтому выделяющаяся двуокись углерода улетучивается из реакционной среды. Если проводить эту реакцию в присутствии катализаторов, то процесс резко ускоряется и завершается примерно в течение 2 мин с выделением значительного количества тепла. В этих условиях выделяющаяся двуокись углерода не успевает выделиться из реакционной массы и действует как расширяющий агент, превращая образующийся полимер в пеноматериал. Скорость процесса регулируется таким образом, чтобы двуокись углерода не улетучивалась преждевременно; в то же время вязкость реакционной массы не должна препятствовать ее расширению без разрыва пленок тех ячеек, в которые он заключен.

### Сырье

**Полиизоцианаты.** Для получения пенополиуретанов обычно применяется смесь толуилен-2,4- и толуилен-2,6-диизо-



Из многих способов получения изоцианатов техническое значение имеет способ, основанный на взаимодействии между фосгеном и ди- или триамином:



**Полиоксисоединения.** Для получения пенополиуретанов большое значение имеют сложные и простые полиэфиры. Сложные полиэфиры получают этерификацией полиспиртов поликарбоновыми кислотами при 150—220 °С, как правило, в расплаве, с отгонкой выделяющейся воды, в присутствии катализатора, например серной или толуолсульфокислоты.

При этерификации двухатомных спиртов дикарбоновыми кислотами получают линейные полиэфиры, при этерификации спиртов с тремя и более гидроксильными группами (глицерин и др.) получают разветвленные полиэфиры. При этерификации смеси двухатомных спиртов со спиртами, содержащими более двух гидроксильных групп, получают также разветвленные полиэфиры, при этом степень разветвленности зависит от состава смеси спиртов: из смесей спиртов можно получать полиэфиры с заданной степенью разветвленности. Для получения сложных полиэфиров применяются преимущественно в качестве многоатомных спиртов диолы (этиленгликоль, диэтиленгликоль) и триолы (глицерин, гексатриол-1,2,6 и триоксиметилпропан), из числа дикарбоновых кислот — адипиновая и фталевая и ее ангидриды. Молекулярный вес сложных полиэфиров, применяемых в производстве пенополиуретанов, находится в пределах 800—2100.

Простые полиэфир с разным молекулярным весом (500—3000) получают при взаимодействии окисей этилена или пропилена с двух-, трех- и многоатомными спиртами в присутствии щелочи или алкоголята соответствующего спирта.

### Технология производства

При образовании полиуретанов в качестве катализаторов применяют амины и некоторые соединения металлов, например оловоорганические.

Воду вводят в реакционную среду в смеси с эмульгаторами, которые обеспечивают ее равномерное распределение в реакционной массе, благодаря чему получается пеноматериал с однородной пористостью. В качестве эмульгаторов пригодны сульфированное касторовое масло, кремнийорганические поверхностно-активные вещества, натриевые соли сульфокислот, различные мыла и др. В некоторых случаях добавляют инертные вспенивающие агенты (например, фреон), улучшающие процесс вспенивания.

Пенополиуретаны могут быть получены двумя методами: одноступенчатым и двухступенчатым.

При одноступенчатом методе все компоненты, образующие пенополиуретан,

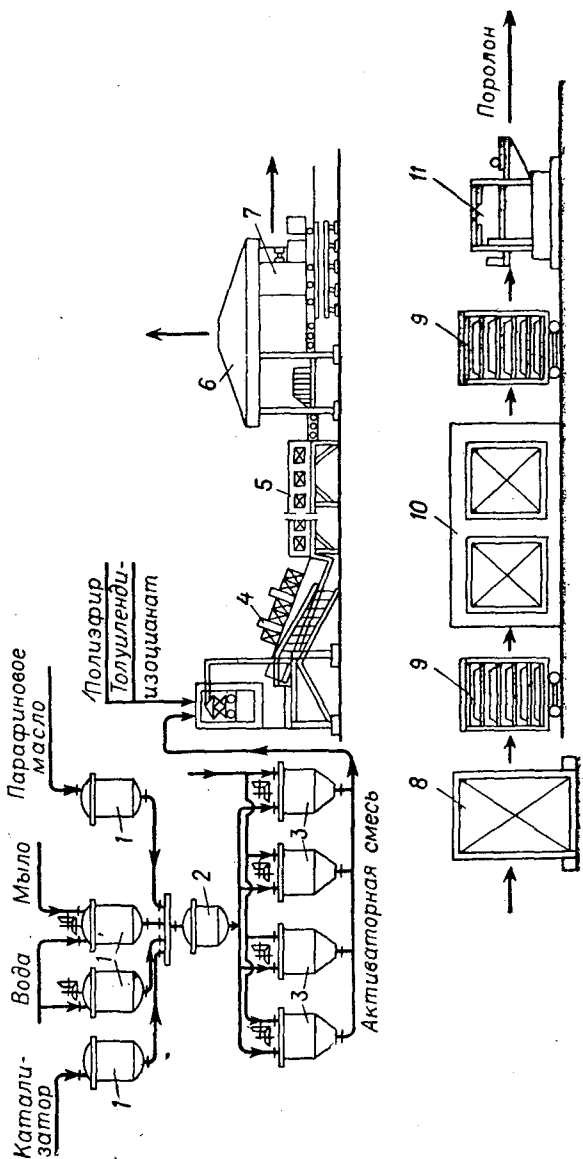


Рис. 95. Технологическая схема производства поролона:

- 1 — емкости;
- 2 — мерник;
- 3 — смеси;
- 4 — машина;
- 5 — роулинг;
- 6 — сушильная камера;
- 7 — машина для нарезания блоков;
- 8 — штабелер;
- 9 — этажерка;
- 10 — камера для вырезания;
- 11 — станок для разрезания блоков.

перемешивают одновременно, при этом сразу происходит образование пены. Пенообразование завершается через 1—2 мин, отверждение длится от нескольких часов до нескольких суток.

Первой стадией двухступенчатого метода является смешение полиоксисоединения с диизоцианатом без воды, при этом они взаимодействуют между собой с образованием начальных продуктов сополимеризации (форполимера). Вторая стадия — смешение продукта, полученного на первой стадии, с водой, катализатором и эмульгатором, после чего протекают реакции, приводящие к вспениванию и сшиванию.

**Эластичные пенополиуретаны.** Из эластичных пенополиуретанов наиболее широко распространен поролон. Его получают при взаимодействии слаборазветвленного сложного эфира адипиновой кислоты и спиртов — диэтиленгликоля и небольшого количества триметилпропана — со смесью изомеров толуилنديзоцианатов и водой. Катализатором процесса может быть диметиланилин; в качестве эмульгатора используют натриевые соли сульфокислот; в реакционную массу вводят парафиновое масло, которое регулирует величину пор.

Технологический процесс производства поролона состоит из следующих стадий: подготовка сырья, вспенивание полиуретана, изготовление и сушка сформованной пены, нарезка блоков, вызревание и резка блоков на листы. Схема процесса приведена на рис. 95. Подготовка сырья заключается в приготовлении смеси, которая называется активаторной и состоит из воды, катализатора, эмульгатора и парафинового масла; все перечисленные компоненты поступают из емкостей 1 через мерник 2 в смесители 3. Все компоненты реакционной смеси, образующие пенополиуретан: активаторная смесь, сложный полиэфир и диизоцианаты — непрерывно поступают в смесительную головку машины 4, в которой происходит интенсивное перемешивание. Смесительная головка установлена на каретке, совершающей возвратно-поступательное движение. Из смесительной головки смесь равномерно сливается в непрерывно движущуюся бумажную форму. Образование пены происходит без подвода тепла через 1 мин. При помощи рольганга 5 форму направляют в сушильную камеру 6, а машина 7 нарезает блоки, которые штабелером 8 укладываются на этажерки 9 и направляются в камеру 10 для вызревания в течение 1—3 суток при обдувке воздухом комнатной температуры. Готовые блоки разрезаются станком 11 на листы заданной толщины.

Для получения эластичных пенополиуретанов с разной кажущейся плотностью изготавливают композиции следующего состава:

	1	2	3	4
Полиэфирная смола . . . . .	100	100	100	100
Толуилنديзоцианат . . . . .	45	39	39	31
Эмульгатор . . . . .	4.2	2	1	1
Вода . . . . .	6	5	2.5	1.8
Катализатор (третичное основание) . . . . .	1	1	0.5	0.5

Чем больше диизоцианата и воды в составе композиции, тем меньше объемный вес пенополиуретана.

Из композиций приведенных составов получают пенополиуретаны со следующими показателями:

	1	2	3	4
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,025	0,034	0,050	0,059
Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>				
при растяжении . . . . .	3,5	1,75	2	2,1
при сжатии (с изгибом) на 25% . . . .	0,056	0,063	0,112	0,133
Относительное удлинение при разрыве, %	398	450	400	350

Эластичные пенополиуретаны обладают хорошими тепло- и звукоизоляционными, а также амортизационными свойствами. Они используются для изготовления сидений, подушек, дублирования тканей, а также в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов.

Жесткие пенополиуретаны используются для изготовления изделий и в качестве покрытий на разных материалах.

Для получения изделий готовят смесь из всех компонентов, образующих пенополиуретан, при этом несколько возрастает температура массы и ее вязкость, затем массу заливают в формы или полости конструкции, которые нужно заполнить пенополиуретаном, и изделие отверждают. Для нанесения покрытий используется специальная передвижная малогабаритная установка.

Примерные составы композиций для получения жесткого пенополиуретана приведены ниже (в вес. ч.):

Полиэфир . . . . .	30,5	35
Толуилендиизоцианат . . . . .	31,8	45
Замещенный изоцианат ДТУ . . . . .	38,0	20
Эмульгатор . . . . .	0,5—1,0	0,5—1,0
Катализатор . . . . .	0,05—0,5	0,05—0,5
Вода . . . . .	0,0—1,0	0,0—0,5

Эти композиции по сравнению с композициями, из которых изготавливают эластичные пенополиуретаны, содержат значительно большее количество изоцианатов, поэтому в образующихся полимерах содержится больше поперечных связей; этим объясняется их жесткость.

При использовании сложных полиэфиров, содержащих карбоксильные группы, выделение двуокиси углерода происходит при взаимодействии изоцианатов с карбоксильными группами:



поэтому пенообразование в приведенных композициях может протекать и в отсутствие воды.

Из композиций указанных выше составов получают пенопласты с кажущейся плотностью от 0,06 до 0,2 г/см<sup>3</sup>. Применение фреонов позволяет получать пенопласты с более низкой кажущейся плотностью. Для изготовления формовочных деталей и заполнения полых конструкций жестким пенополиуретаном разработаны специальные машины.

Свойства жестких пенополиуретанов характеризуются следующими показателями:

Кажущаяся плотность, $г/см^3$ . . .	0,06	0,1	0,2
Предел прочности при сжатии, $кгс/см^2$ . . . . .	2	8	25
Ударная вязкость, $кгс \cdot см/см^2$ . . .	0,5—0,6	0,8—0,9	1,3—1,6
Тангенс угла диэлектрических потерь при $10^{10}$ $гц$ . . . . .	0,0012	0,0015—0,0037	0,004—0,008
Коэффициент теплопроводности, $ккал/(м \cdot ч \cdot град)$ . . . . .	0,029	0,032	0,040
Максимальная рабочая температура, $^{\circ}C$ . . . . .	100	130—150	170

Жесткие пенопласты имеют преимущественно замкнутые ячейки, поэтому обладают низкой теплопроводностью.

Жесткие пенопласты пригодны для изготовления конструкционных изделий, их применяют в самолето- и судостроении (для заполнения внутренней части крыльев, хвостового оперения самолетов и т. п.). Жесткие пенополиуретаны можно пилить, обтачивать, штамповать и обрабатывать на токарных станках.

### Техника безопасности

Толуилендиизоцианат — токсичное вещество, раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. Он является аллергеном и может вызвать астму и экзему. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,5  $мг/м^3$ .

Алифатические диизоцианаты еще более токсичны, они могут вызвать также и дерматиты.

Помещения, в которых организовано производство полиуретанов, должны быть оборудованы общеобменными и местными вентиляционными системами. Все работающие должны быть обеспечены индивидуальными средствами защиты, исключающими возможность попадания изоцианатов на кожу.

## Глава

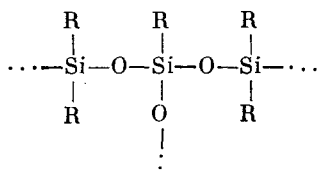
31

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Кремний образует соединения, сходные по составу и строению с органическими соединениями, например:

Соединения кремния	Органические соединения
$SiH_4$ (силан)	$CH_4$ (метан)
$SiH_3-SiH_3$ (дисилан)	$CH_3-CH_3$ (этан)
$SiH_3-SiH_2-SiH_3$ (трисилан)	$CH_3-CH_2-CH_3$ (пропан)
$(CH_3)_4Si$ (тетраметилсилан)	$(CH_3)_4C$ (тетраметилметан)
$H_3SiC_6H_5$ (фенилсилан)	$CH_3C_6H_5$ (толуол)
$H_3SiCl$ (хлорсилан)	$CH_3Cl$ (хлористый метил)
$SiCl_4$ (тетрахлорсилан)	$CCl_4$ (четырехлористый углерод)
$H_3SiOH$ (силанол)	$CH_3OH$ (метанол)

Кремнийорганические полимеры представляют собой многочисленный класс высокомолекулярных соединений, которые содержат в основных цепях атомы кремния. Самое большое практическое значение из них имеют соединения, в которых основная цепь состоит из чередующихся атомов кислорода и кремния с боковыми органическими радикалами — *полиорганосилоксаны* (силиконы):



Отличительной чертой полиорганосилоксанов является высокая термостойкость, которая сочетается с хорошими электроизоляционными свойствами, высокой водо- и атмосферостойкостью, поэтому полиорганосилоксаны имеют уникальное значение для ряда изделий преимущественно электротехнической и радиотехнической отраслей промышленности.

Организация производства кремнийорганических полимеров стала возможна благодаря работам советского ученого К. А. Андрианова.

## СЫРЬЕ

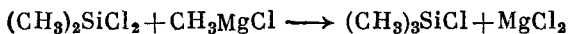
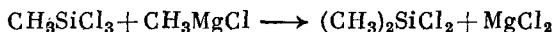
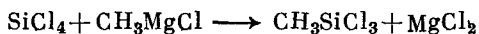
Сырьем для получения полиорганосилоксанов являются алкил(арил)хлорсиланы и замещенные эфиры ортокремневой кислоты.

А л к и л ( а р и л ) х л о р с и л а н ы могут быть получены разными методами:

1. Прямым синтезом — взаимодействием между алкил- или арилхлоридом и кремнием или массой, состоящей из кремния и катализатора (например, медь):



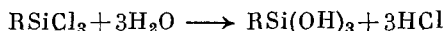
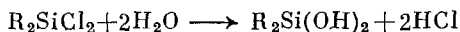
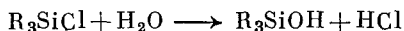
2. Синтезом по Гриньяру:



Этот метод удобен для получения алкиларилдихлорсиланов. Алкил(арил)хлорсиланы могут быть получены и реакциями кремнийгидридов ( $\text{HSiCl}_3$ ) с рядом органических соединений.

Основным промышленным методом получения алкил(арил)силанов является прямой синтез.

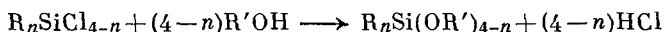
Хлорсиланы легко гидролизуются, при этом органические радикалы, связанные с атомом кремния, остаются неизменными:



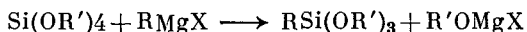
Соответственно числу атомов хлора в хлорсиланах, обменивающихся при гидролизе на гидроксильные группы, они делятся на моно-, би- и трифункциональные (соответственно  $R_3SiCl$ ,  $R_2SiCl_2$  и  $RSiCl_3$ ).

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты (бифункциональные  $R_2Si(OR')_2$  и трифункциональные  $RSi(OR')_3$ ) получают двумя основными методами:

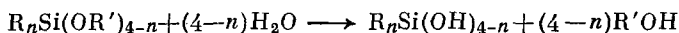
1) этерификацией алкил(арил)хлорсиланов спиртами



2) замещением алкоксигрупп в полных эфирах действием магний-органических соединений



Замещенные эфиры ортокремневой кислоты гидролизуются водой с образованием гидроксильных производных:

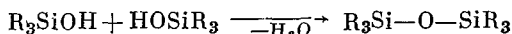


### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Продукты гидролиза алкил(арил)силоксанов или замещенных эфиров ортокремневой кислоты — в большинстве случаев неустойчивые соединения, которые претерпевают превращения, приводящие к увеличению их молекулярного веса.

Направление этих реакций зависит от функциональности мономеров и условий проведения реакции.

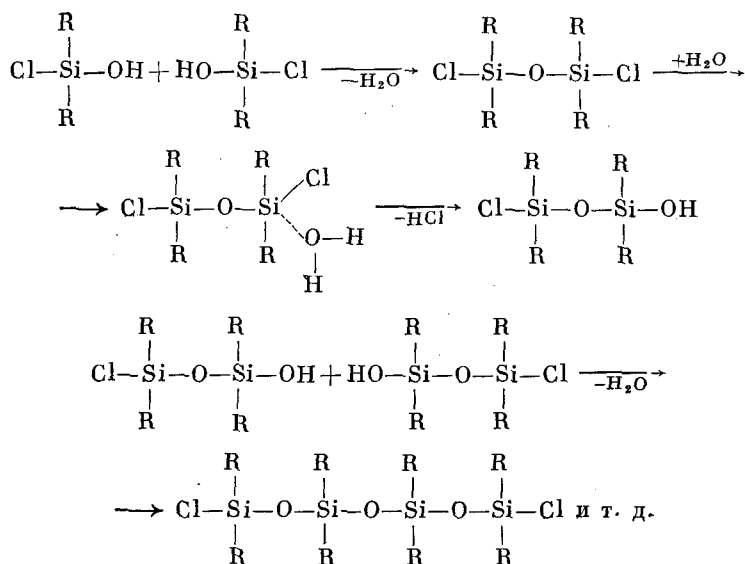
Монофункциональные мономеры образуют при гидролизе силанолы, которые превращаются в димеры, не способные к дальнейшим превращениям:



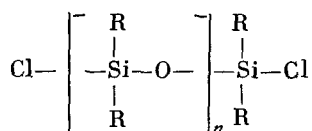
Монофункциональные мономеры используются при синтезе линейных полимеров из бифункциональных мономеров для блокирования концевых групп.

Превращения при гидролизе бифункциональных мономеров могут быть разными.

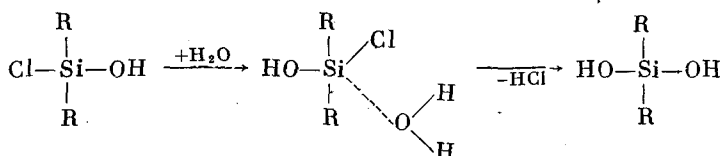
1. При недостаточном количестве воды увеличение молекулярного веса происходит путем поликонденсации:



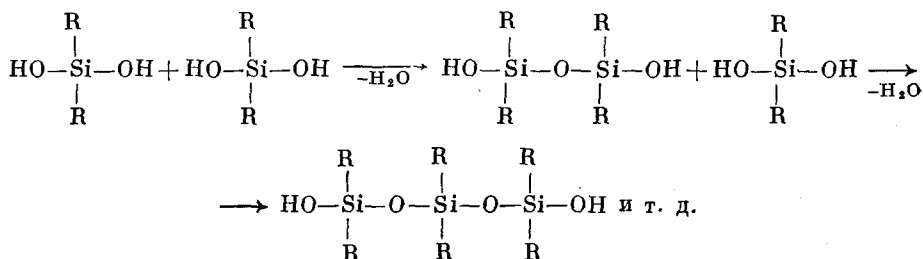
Продуктом гидролиза является смесь полимергомологов преимущественно линейного строения общей формулы



2. При избытке воды превращения могут протекать по схеме, приведенной выше, или по другой, обусловленной гидролизом бифункционального алкил(арил)силана с образованием силандиолов:

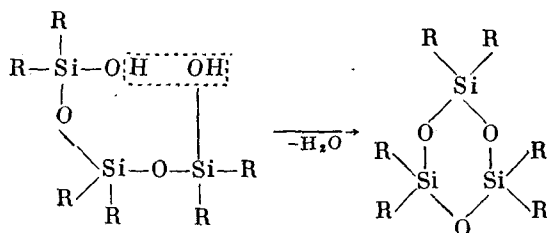


Нестойкий силандиол конденсируется в линейные полимеры





или образует циклические продукты за счет внутримолекулярной конденсации



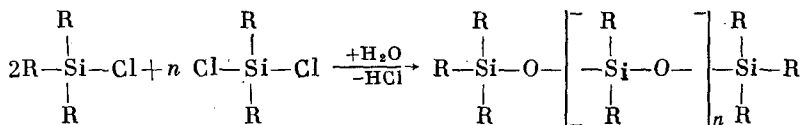
При гидролизе трифункциональных мономеров превращения могут протекать двумя путями: 1) при правильно выбранном соотношении органической и водной фаз, оптимальной температуре и других факторах гидролиза образуются плавкие и растворимые полимеры, содержащие циклические звенья; при нагревании они превращаются в неплавкие и нерастворимые продукты; 2) при неблагоприятных условиях гидролиз приводит к образованию преимущественно неплавких и нерастворимых полимеров.

При гидролизе замещенных эфиров ортокремневой кислоты также образуются неустойчивые гидроксилсодержащие соединения, которые конденсируются и образуют высокомолекулярные соединения; строение последних зависит от функциональности мономеров и условий гидролиза.

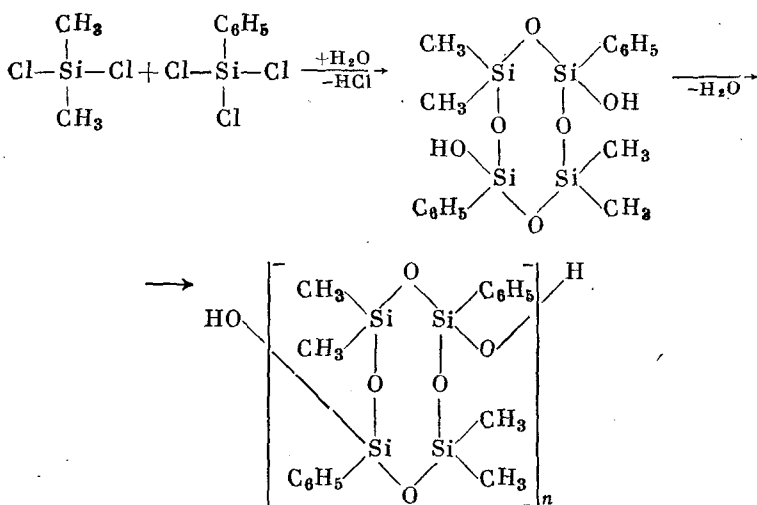
Кроме функциональности мономеров основными факторами, определяющими строение конечных продуктов гидролиза мономеров — кремнийорганических полимеров, являются: кислотность среды, природа растворителя и его полярность, а также величина и строение обрамляющих радикалов.

Практическое применение имеют полиорганосилоксаны линейного строения (жидкие, называемые кремнийорганическими или силиконовыми жидкостями), термореактивные, используемые для производства пластмасс и лаков, а также каучуки.

Кремнийорганические жидкости получают совместным гидролизом моно- и бифункциональных мономеров. Присутствие монофункциональных мономеров ограничивает молекулярный вес полимеров

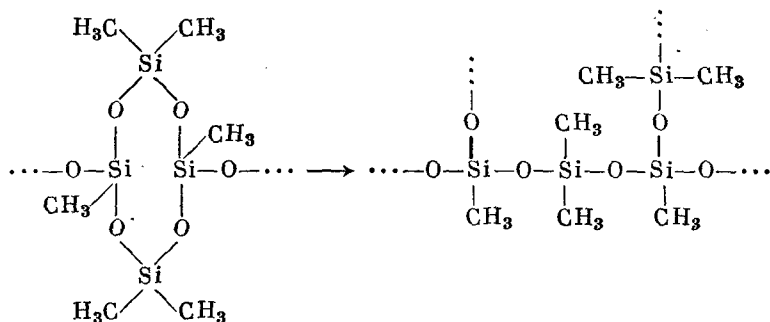


Термореактивные полимеры обычно получают совместным гидролизом двух мономеров:



При нагревании в присутствии катализаторов эти полимеры переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Кремнийорганические термореактивные полимеры можно получать при нагревании циклоразветвленных олигомеров с одновременной продувкой воздухом; при этом сможет происходить несколько процессов: межмолекулярная конденсация остаточных гидроксильных групп, частичное окисление и отщепление алифатических радикалов (разрыв связи Si—C) и сшивание макромолекул силоксановыми мостиками Si—O—Si. Кроме перечисленных реакций при термическом воздействии на циклоразветвленные олигомеры происходит также полимеризация с раскрытием циклов:



## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Характерными особенностями полиорганосилоксанов являются высокая стойкость к термической и термоокислительной деструкции, высокие электроизоляционные свойства, сохраняющиеся при повышенных температурах и во влажной атмосфере, относительно

высокая стабильность физико-химических и механических свойств в широком температурном интервале.

Промышленность выпускает кремнийорганические полимеры в виде жидкостей, смазок, смол, лаков, клеев, каучуков и пластических масс.

Для производства пластических масс чаще других используют олигомеры (смолы) на основе метил- и фенилхлорсиланов. В качестве наполнителей применяют минеральные порошкообразные, волокнистые и тканевые наполнители с термостойкостью, не уступающей кремнийорганическим связующим. На основе кремнийорганических полимеров выпускают пресс-порошки, волокниты и стеклотекстолиты.

Изделия из пресс-порошков выдерживают длительное воздействие температур 250—300 °С и кратковременное — до 400 °С. Из этих пресс-порошков изготавливают детали электро- и радиотехнического назначения. Физико-механические и электрические свойства кремнийорганических пресс-порошков характеризуются следующими показателями:

Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>	
при растяжении . . . . .	250
при сжатии . . . . .	1200
при изгибе . . . . .	600
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	5 · 10 <sup>14</sup>
То же после выдержки в воде при 23 °С в течение 24 ч, ом·см . . . . .	2 · 10 <sup>14</sup>
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>6</sup> гц . . .	0.002
То же после выдержки в воде при 23 °С в течение 24 ч	0.003
Диэлектрическая проницаемость при 10 <sup>6</sup> гц . . . . .	3.60
То же после выдержки в воде при 23 °С в течение 24 ч	3.60
Электрическая прочность, кв/мм . . . . .	15

В прессовочных материалах с волокнистыми наполнителями — волокнитах — применяют в качестве наполнителей стеклянное, кремнеземное и кварцевое волокна, а также асбест.

Волокниты со стеклянными, кремнеземными и кварцевыми волокнами характеризуются высокой ударной вязкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Некоторые марки кремнийорганических материалов обладают и очень высокой дугостойкостью.

Стеклотекстолиты на основе кремнийорганических полимеров могут длительно работать при 300 °С и кратковременно при 600—700 °С. Их используют для изготовления деталей электротехнического назначения.

Жидкие полиорганосилоксаны характеризуются малым изменением вязкости в зависимости от температуры, высокими термостабильностью и гидрофобностью. Эти полимеры выпускают разных марок. Они используются в качестве смазывающих и гидрофобизирующих материалов. Кремнийорганические смазки могут работать в интервале температур от 200 до —100 °С.

КЛАССИФИКАЦИЯ  
И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ИОНИТОВ

**С**интетические ионообменные смолы представляют собой твердые нерастворимые вещества с очень большим молекулярным весом, обладающие ионообменной способностью. Нерастворимость ионитов обусловлена сшитой структурой полимера. Ионообменная способность ионитов определяется присутствием в их составе большого количества активных групп кислого или основного характера.

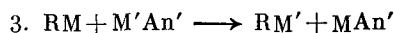
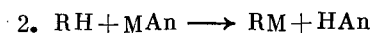
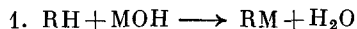
С электрохимической точки зрения ионит представляет собой поливалентный ион с отрицательным или положительным знаком, окруженный подвижными ионами противоположного знака. Иониты делятся на три основные группы: катиониты, аниониты и амфотерные иониты (полиамфолиты).

*Катиониты* содержат группы кислотного характера и поглощают из растворов электролитов положительно заряженные ионы (катионы), они способны обменивать их на другие катионы в эквивалентных количествах.

*Аниониты* содержат группы основного характера и поглощают из растворов электролитов отрицательно заряженные ионы (анионы); они способны обменивать их на другие анионы в эквивалентных количествах.

*Полиамфолиты* — содержат кислотные и основные ионогенные группы и в зависимости от условий могут выполнять функцию катионита или анионита.

При контакте катионитов с растворами электролитов могут протекать ионообменные процессы, основанные на типовых реакциях обмена:



где R — активные группы ионита; M, M' — катионы; An, An' — анионы.

В первом случае происходит обмен иона водорода катионита на катион растворенного электролита основного характера, во втором

случае ион водорода катионита заменяется катионом растворенной соли, и в третьем случае катионит, насыщенный теми или иными катионами, заменяет их на другие катионы, содержащиеся в растворенном электролите.

Типовые реакции анионного обмена протекают следующим образом:

1.  $\text{ROH} + \text{HAn} \longrightarrow \text{RAn} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{ROH} + \text{MAn} \longrightarrow \text{RAn} + \text{MOH}$
3.  $\text{RAn} + \text{MAn}' \longrightarrow \text{RAn}' + \text{MAn}$

Катиониты содержат кислотные группы: сульфогруппы, фосфорнокислые, карбоксильные, мышьяковокислые и др. Аниониты содержат группы основного характера: четвертичные аммониевые, сульфониевые и фосфониевые основания, третичные, вторичные и первичные амины. Ионообменные смолы могут содержать не только однотипные ионогенные группы, но и разнотипные; первые названы монофункциональными, а вторые — полифункциональными. В промышленности используют оба типа ионитов.

В зависимости от константы диссоциации ионогенных групп катиониты делят на сильно-, средне- и слабокислотные, соответственно аниониты делят на сильно-, средне- и слабоосновные.

Синтетические иониты, пригодные для использования в технике, должны обладать следующим комплексом свойств:

1) высокой обменной емкостью — способностью поглощать из растворов электролитов растворенные ионы, которая измеряется количеством поглощенных ионов в грамм-эквивалентах, отнесенным к единице массы или объема ионита;

2) достаточной скоростью течения ионообменных процессов;

3) химической стойкостью к кислотам, щелочам, окислителям и восстановителям;

4) нерастворимостью в воде, органических растворителях и растворах электролитов;

5) набухаемостью в растворах электролитов, вызванной присутствием гидрофильных активных групп, и в органических растворителях, обусловленной шпистой структурой полимера;

6) способностью после насыщения ионами регенерироваться — восстанавливать поглотительную способность после обработки (катионитов — 5% растворами кислот, анионитов — 2—5% растворами едкой щелочи или соды). Регенерация позволяет многократно повторять цикл поглощения и использовать иониты в течение длительного времени (5—10 лет).

Свойства ионитов зависят главным образом от структуры полимера, прочности связи активных групп с макромолекулами полимера и степени диссоциации активных групп.

Процесс ионного обмена между растворами электролитов и ионитами зависит не только от свойств ионитов, но и ряда других факторов: природы обменивающихся ионов, состава растворов электролитов, условий и среды, в которых протекает процесс.

Универсальных ионитов, пригодных для разных целей, нет, поэтому иониты выпускают в широком ассортименте, в том числе устойчивые к действию повышенных температур (термостойкие иониты), иониты для избирательного (селективного) поглощения определенных ионов или групп ионов из растворов и др.

## Глава     СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ 33       ПОЛИМЕРНЫХ ИОНИТОВ

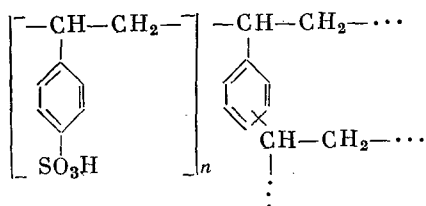
### СИНТЕЗ

Основными методами синтеза ионообменных смол являются: 1) поликонденсация соединений, содержащих ионогенные группы; 2) сополимеризация виниловых мономеров, содержащих ионогенные группы; 3) полимераналогичные превращения.

Для достижения высокой обменной емкости стремятся синтезировать смолы с возможно большим числом активных групп на единицу объема ионита.

#### КАТИОНИТЫ

В качестве сильнокислотного катионита широко применяют сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола:



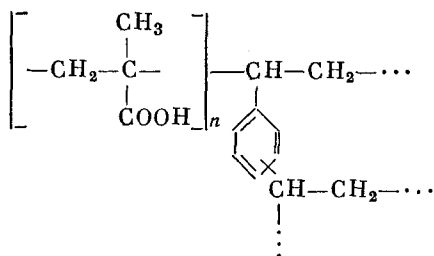
Эти катиониты получают двухстадийным процессом: 1) синтез сополимеров стирола с дивинилбензолом суспензионным методом; 2) сульфирование образовавшегося спитого сополимера хлорсульфоновой кислотой, при этом к сополимеру присоединяются активные сульфогруппы.

Перед сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом его выдерживают в дихлорэтано для набухания.

Сильнокислотный катионит можно получить поликонденсацией *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом. На первой стадии получают линейный полимер, на второй — трехмерный.

Слабокислотные катиониты, содержащие в качестве активных групп карбоксилы, можно получить, например, сополимеризацией метилметакрилата с дивинилбензолом с последующим

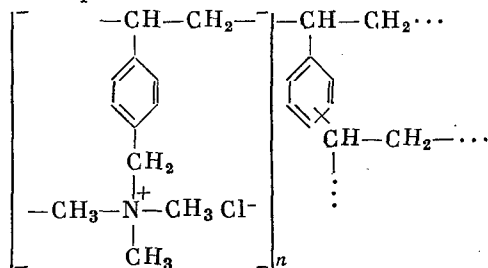
щелочным омылением сополимера. Такой катионит схематически может быть изображен следующим образом:



### аниониты

В сильноосновных анионитах могут содержаться разные активные группы, например  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ,  $-\text{N}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{Cl}^- \end{array}$  и др.

Аниониты с этими активными группами можно получить из сополимеров стирола с дивинилбензолом. С этой целью к бензольным кольцам сополимеров присоединяют, например, вначале хлорметильную группу  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ , а затем ее подвергают аминированию, при этом получают анионит строения:



Слабоосновные аниониты можно получить и реакциями поликонденсации, например: 1) *m*-фенилендиамина с формальдегидом, 2) мочевины и гуанидина с формальдегидом, 3) меламина с формальдегидом, 4) полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином. Слабоосновные аниониты могут быть получены и путем полимераналогичных превращений сополимеров стирола с дивинилбензолом.

### ПРИМЕНЕНИЕ

Иониты выпускают в форме зерен размером от 0,25 до 1,5 мм.

При использовании ионитов их помещают в специально сконструированные колонки, представляющие собой вертикальные стальные цилиндры, которые позволяют пропускать через них жидкости в любом направлении.

Ионообменные смолы нашли широкое применение в разных отраслях промышленности.

Примеры использования ионитов:

1) выделение металлов из бедных руд в цветной металлургии; благородных металлов из растворов их комплексных соединений; радиоактивных элементов в атомной промышленности;

2) разделение редкоземельных элементов, позволяющее получать спектрально чистые элементы;

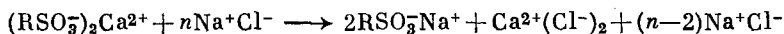
3) очистка сиропов в сахарной промышленности; разных продуктов в пищевой промышленности; разных растворов в химической промышленности, например от солей жесткости в содовом и хлорном производствах; кислот, применяемых для травления металлов; воды.

Умягчение воды — извлечение ионов кальция и магния — производится катионитами, при этом имеет место ионообменная реакция:

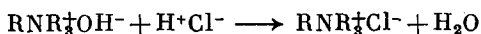
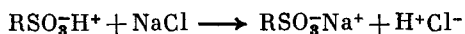


R — полимер.

Насыщенный катионит регенерируют пропусканьем избытка раствора поваренной соли:



Воду можно почти полностью обессолить ионитами, при этом она становится подобной дистиллированной воде. Обессоливание воды осуществляется последовательным контактом воды, сначала с катионитом, а затем с анионитом; в этом случае протекают следующие ионообменные реакции:



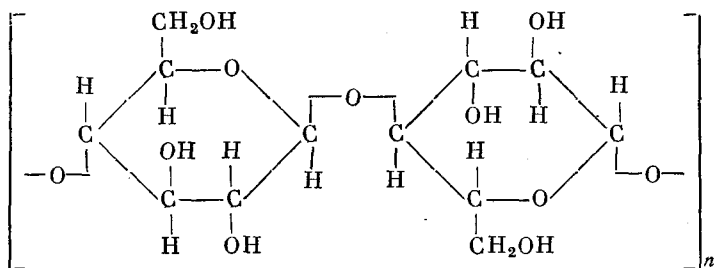
Кроме ионитов в форме зерен изготавливают ионитовые мембраны — тонкие пленки, состоящие из нерастворимого в воде полиэлектролита или из связующего и полиэлектролита. Основное назначение ионитовых мембран — получение химически чистых веществ с помощью электродиализа.



**Ц**еллюлоза — природный полимер; она составляет до 50% массы всех древесных и кустарниковых пород. В семенных волосках хлопка содержится 95—98% целлюлозы.

Целлюлоза при гидролизе почти количественно распадается на глюкозу. Ряд фактов позволяет сделать заключение о том, что молекулы целлюлозы образовались в результате соединения большого числа молекул глюкозы с отщеплением воды. Состав целлюлозы достаточно точно описывается формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Длительные исследования показали, что цепи целлюлозы образованы из звеньев, которые состоят из двух ангидридов глюкозы циклического строения, связанных между собой атомом кислорода (кислородные мастики), и повернуты друг относительно друга на  $180^\circ$ :



В каждом звене  $[C_6H_7O_2(OH)_3]$  содержится три гидроксильные группы: одна первичная ( $-CH_2OH$ ) и две вторичные ( $>CHON$ ), поэтому на основе целлюлозы могут быть получены разные производные, в частности простые и сложные эфиры.

Длина молекулярных цепей природной целлюлозы различна, самые длинные из них (природный хлопок) состоят из 7000—11000 мономерных звеньев, их число может доходить даже до 36 000. Молекулярные цепи располагаются в целлюлозе таким образом, что плоскости их параллельны друг другу и они довольно прочно связываются друг с другом посредством водородных мостиков между гидроксильными группами, образуя нитевидные структурные элементы целлюлозного волокна — фибриллы; различают несколько видов этих образований: около 150 молекулярных цепей образуют

первичную фибриллу; 10 первичных фибрилл связываются во вторичную фибриллу; 10 вторичных фибрилл образуют третичную фибриллу, 10 последних объединяются в главную фибриллу. В продольном направлении фибриллы состоят из регулярно чередующихся кристаллических и аморфных областей (преобладают кристаллические области).

При рассмотрении поперечного разреза единичного целлюлозного волокна видно, что оно состоит из массы, имеющей форму кольца, окружающего центральный канал.

Цепи природной целлюлозы тесно переплетены с пронизывающими (инкрустирующими) ее другими веществами; основными в хлопковой целлюлозе являются воскоподобные и жировые соединения; в древесной целлюлозе — лигнин и пентозаны. Эти вещества препятствуют набуханию и химическим реакциям, в которые способна вступать целлюлоза, поэтому хлопковая и древесная целлюлозы, предназначенные для химической переработки, должны быть предварительно очищены.

### ПОЛУЧЕНИЕ ОЧИЩЕННОЙ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Волоски семян хлопка имеют длину от 10 до 50 мм. Длинные волокна используются в текстильной промышленности для выработки хлопчатобумажной пряжи; короткие (линт) применяются в процессах химической переработки целлюлозы.

Линтер, снятый с семян хлопчатника, загрязнен механическими примесями и содержит вещества, препятствующие химической переработке (азотсодержащие вещества, пентозаны и пектиновые вещества, жиры, воска и минеральные соли), поэтому его подвергают очистке, состоящей из следующих основных стадий: 1) механическая очистка; 2) варка в растворах щелочи (1,5—3%) под давлением (бучение); 3) промывка водой; 4) отбеливание; 5) промывка и сушка.

Очищенный линт, например для производства ацетилцеллюлозы, должен отвечать следующим показателям:

Содержание $\alpha$ -целлюлозы*, %, не менее . . . . .	98,5
Вязкость, спз	
сорт «Ц»-70 . . . . .	41—115
» «Ц»-150 . . . . .	116—250
Смачиваемость водой, г, не менее . . . . .	150
Содержание нерастворимого в серной кислоте остатка, %, не более . . . . .	0,2
Зольность, %, не более . . . . .	0,1
Влажность, %, не более . . . . .	10

\*  $\alpha$ -целлюлоза — целлюлоза нерастворимая в 17,5% растворе едкого натра; растворимую часть называют гемицеллюлозой.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОЧИЩЕННОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В древесине содержится (в %):

Целлюлоза . . . . .	40—55
Другие гексозаны . . . . .	5—10
Пентозаны . . . . .	10—20
Лигнин . . . . .	20—30
Смолы . . . . .	2—5

Чтобы выделить целлюлозу из древесины, ее измельчают и подвергают воздействию водных растворов неорганических веществ при повышенных давлении и температуре в течение нескольких часов.

В результате варки древесины в этих растворах происходит растворение всех составных частей, кроме целлюлозы.

Основными способами получения очищенной древесной целлюлозы является сульфитный и сульфатный (щелочная варка).

При сульфитном способе варка древесины проводится в растворе, содержащем 3—6% свободного  $\text{SO}_2$  и ~2%  $\text{SO}_2$  в виде бисульфита, например  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ . После варки целлюлоза промывается, а затем отбеливается.

При сульфатном способе получения древесной целлюлозы, предназначенной для химической переработки, измельченную древесину вначале подвергают обработке раствором серной кислоты (предгидролизу) при повышенной температуре, а затем варят в растворе, содержащем  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

После варки целлюлозу промывают и отбеливают.

Варочные щелока упаривают и затем к остатку после выпарки добавляют сульфат натрия и прокаливают, при этом сульфат натрия восстанавливается до  $\text{Na}_2\text{S}$ . Этот метод назван сульфатным, потому что расход  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  при варке компенсируется добавлением сульфата натрия.

Для получения древесной целлюлозы, пригодной для химической переработки, ее подвергают облагораживанию. Сущность облагораживания заключается в обработке отбеленной целлюлозы разбавленными растворами щелочей.

Облагораживание можно вести при 15—20 °C 6—8% раствором  $\text{NaOH}$  или при повышенных температурах (90—95 или 100—125 °C) 0,5—1% раствором  $\text{NaOH}$ .

В результате облагораживания целлюлозы в ней уменьшается содержание примесей и повышается содержание  $\alpha$ -целлюлозы.

Синтез эфиров целлюлозы имеет своей целью направленное изменение свойств целлюлозы.

Химические превращения целлюлозы отличаются своеобразием, обусловленным тем, что эти превращения в макромолекуле целлюлозы протекают, как правило, в гетерогенной среде, в условиях заторможенной диффузии реагента в волокно, особенно в его более плотные элементы надмолекулярной структуры — кристаллиты. Представление о структуре волокон позволяет сделать вывод, что молекулы целлюлозы и ее отдельные реакционноспособные группы доступны химическим реагентам благодаря тому, что целлюлозные волокна пронизаны системой сообщающихся тонких и тончайших капилляров.

Особенности строения целлюлозных волокон требуют всемерного повышения реакционной способности, которое достигается высокой степенью очистки целлюлозы и специальными обработками целлюлозы перед реакцией, повышающими ее активность (активацией).

Из многочисленных производных целлюлозы существенное техническое значение имеют сложные и простые эфиры целлюлозы.

### ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Свойства простых эфиров целлюлозы зависят главным образом от природы эфирных групп, степени замещения и молекулярного веса.

В промышленных и опытно-промышленных масштабах выпускают этилцеллюлозу, метилцеллюлозу и карбоксиметилцеллюлозу.

Этилцеллюлоза  $[C_6H_7O_2(OC_2H_5)]_n$  — простой эфир целлюлозы, получаемый взаимодействием алкалицеллюлозы\* с хлористым этилом в присутствии бензола. Этилцеллюлоза применяется преимущественно для изготовления разнообразных лаков, в том числе для лакировки конденсаторной бумаги, и литевых материалов, изделия из которых устойчивы к действию тропических условий (этилцеллюлозный этрол).

Значительное применение в народном хозяйстве находят водорастворимые простые эфиры целлюлозы: карбоксиметилцеллюлоза и метилцеллюлоза. Растворы этих производных целлюлозы обладают большой связывающей, эмульгирующей и адгезионной способностями. Водорастворимые простые эфиры целлюлозы находят широкое

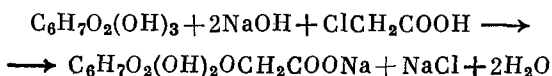
\* Алкалицеллюлоза, или щелочная целлюлоза, — продукт взаимодействия целлюлозы с раствором щелочи. Состав щелочной целлюлозы зависит от условий получения, концентрации щелочи в растворе, температуры, вида целлюлозного сырья и некоторых других факторов.

применение во многих отраслях промышленности: текстильной, нефтяной, цветной металлургии, производстве моющих средств, в бумажной промышленности и др.

Метилцеллюлоза водорастворимая — метиловый эфир целлюлозы, содержащий 26—33% метоксильных групп ( $\text{OCH}_3$ ); может быть получен обработкой щелочной целлюлозы хлористым метилом при повышенной температуре под давлением.

Метилцеллюлоза растворяется в воде при комнатной температуре. Водные растворы метилцеллюлозы применяются для изготовления аппретур и шпихтовок в текстильной промышленности и в качестве клеящих, эмульгирующих и связующих средств.

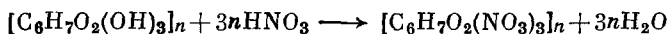
Карбоксиметилцеллюлоза — простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты, образующийся при взаимодействии целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью в щелочной среде:



Карбоксиметилцеллюлоза используется в качестве стабилизатора водных суспензий в электровакуумной промышленности и глинистых суспензий, применяемых при бурении нефтяных и газовых скважин; шпихтующего материала и загустителя красок в текстильной промышленности; при флотационном обогащении медно-никелевых руд; при изготовлении моющих средств, а также в ряде других отраслей народного хозяйства.

### СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты — нитроцеллюлозу — получают при взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии серной кислоты:

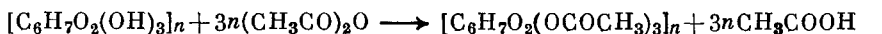


Полная степень превращения целлюлозы в тринитрат целлюлозы требует особых условий. Промышленностью выпускаются несколько типов нитроцеллюлозы с разными степенями замещения, характеризующимися содержанием связанного азота, основные из них: а) нитроцеллюлоза с содержанием связанного азота от 12,6 до 13,4% (пироксилин), используемая в производстве взрывчатых веществ; б) нитроцеллюлоза с содержанием связанного азота от 11,8 до 12,4%, предназначена для производства пленок, лаков и пластических масс.

### Ацетилцеллюлоза

Большое значение в технике имеют эфиры целлюлозы и уксусной кислоты — ацетилцеллюлозы (ацетаты целлюлозы)  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOSCH}_3)_3]_n$ .

Образование ацетилцеллюлозы происходит при взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом:



Реакция протекает таким образом, что в конечном продукте эфиризации практически замещены все три гидроксила, при этом образуется триацетат целлюлозы (первичный ацетат). Катализаторами реакции обычно являются сильные кислоты, например серная и хлорная. Если нужно получить ацетилцеллюлозу со степенью замещения меньше трех, то триацетат подвергают омылению (гидролизу) до заданной степени замещения. Продукт частичного омыления триацетата, растворимый в ацетоне, называется вторичным ацетатом. Свойства ацетилцеллюлозы зависят от степени замещения гидроксильных групп целлюлозы.

Ацетилирование целлюлозы всегда начинается в гетерогенной среде, а заканчивается в гомогенной или гетерогенной. Эфиризация целлюлозы может происходить в присутствии растворителей ацетилцеллюлозы, например метиленхлорида; при этом образующаяся ацетилцеллюлоза растворяется в реакционной смеси — этот метод производства называется *гомогенным*. При проведении эфиризации в присутствии нерастворителей ацетилцеллюлозы, например бензола, образующаяся ацетилцеллюлоза сохраняет волокнистое строение исходной целлюлозы — этот метод производства называется *гетерогенным*.

Основные области применения ацетилцеллюлозы: производство искусственных волокон (шелка), кино- и фотопленок; в небольших количествах ацетилцеллюлоза применяется для изготовления литевых материалов (ацетилцеллюлозный этрол), используемых для изготовления автомобильных деталей.

Для производства искусственных волокон выпускаются: 1) ацетонорастворимая ацетилцеллюлоза с содержанием связанной уксусной кислоты 53,7—54,9%, из которой изготавливают ацетатный шелк; 2) триацетат целлюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты не менее 61,5—61,8%, из которого изготавливают триацетатный шелк.

Для производства кинопленки выпускают частично омыленный триацетат целлюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты  $60 \pm 0,5\%$ .

Для производства ацетилцеллюлозных этролов выпускают ацетилцеллюлозу с содержанием связанной уксусной кислоты 50—54%.

Количество ацетилцеллюлозы, применяемой для производства кино- и фотопленок, в основных капиталистических странах составляет менее 10% количества ацетилцеллюлозы, используемой для производства искусственных волокон.

**Гомогенный метод производства.** Основные стадии производства ацетилцеллюлозы периодическим гомогенным методом: 1) активация целлюлозы; 2) ацетилирование целлюлозы; 3) омыление ацетилцеллюлозы (при получении вторичной ацетил-

целлюлозы); 4) высаживание ацетилцеллюлозы из раствора; 5) измельчение ацетилцеллюлозы; 6) промывка; 7) отжим; 8) сушка.

Технологическая схема производства ацетилцеллюлозы периодическим гомогенным методом изображена на рис. 96. В составе производства ацетилцеллюлозы имеются и отделения регенерации уксусной кислоты и очистки воды.

Активация целлюлозы заключается в поглощении ею ледяной уксусной кислоты — набухании, которое облегчает на стадии ацетилирования проникновение ацетилирующей смеси в целлюлозные волокна. Активация целлюлозы производится путем орошения целлюлозы распыленной подогретой уксусной кислотой (не менее 98%); продолжительность процесса активации 0,5 ч при 60 °С.

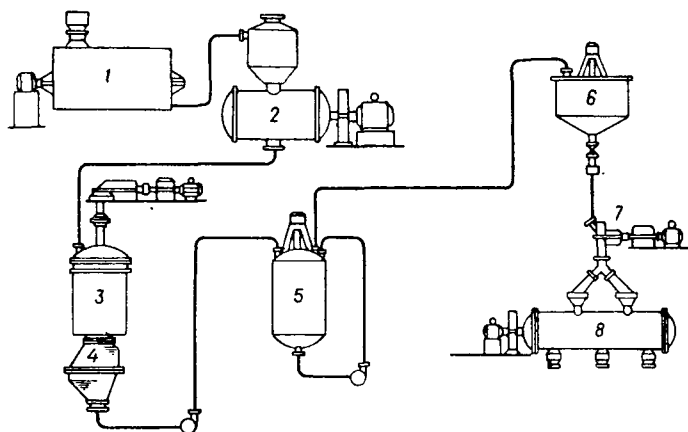


Рис. 96. Технологическая схема производства ацетилцеллюлозы ацетилированием в гомогенной среде:

1 — активатор; 2 — ацетилатор; 3 — высадитель; 4 — дробилка; 5 — промыватель; 6 — флотатор; 7 — центрифуга; 8 — сушилка.

Ацетилирование целлюлозы — образование трехзамещенного уксуснокислого эфира целлюлозы (первичного ацетата целлюлозы) — проводится уксусным ангидридом в присутствии катализатора — 0,8—1% от веса целлюлозы серной кислоты или 0,2% хлорной кислоты. Реакция ацетилирования протекает в присутствии растворителя ацетилцеллюлозы, обычно для этой цели применяется метиленхлорид. Функцию растворителя выполняет и уксусная кислота, поглощенная целлюлозой при активации и выделившаяся при ацетилировании. Ацетилирующую смесь, в количестве 10 вес. ч. на 1 вес. ч. целлюлозы, загружают в ацетилатор (емкостью 25—30 м<sup>3</sup>) несколькими порциями. Вес загружаемой целлюлозы составляет 2,5 т. Заданный температурный режим ацетилирования реализуется при помощи программного регулирования. Тепло реакции отводится за счет испарения метиленхлорида и через стенки аппарата. Испарившийся метиленхлорид конденсируется в теплообменнике и вновь возвращается в ацетилатор.

После завершения процесса ацетилирования производят частичное омыление триацетата:



Омыление триацетата до заданной степени замещения проводят водой; количество воды не превышает 10% от веса всей смеси. Катализатором процесса омыления (гидролиза) является серная кислота (15% от веса исходной целлюлозы). Частичное омыление ведут в две стадии: первая стадия с частью заданного количества воды протекает в ацетиляторе; вторую порцию воды вводят через 3,5 ч тоже в ацетилятор, после чего раствор ацетилцеллюлозы в жидких реагентах (сироп) выгружают в высадитель, в котором омыление продолжается еще 6—7 ч при 50 °С.

После завершения процесса омыления в сироп вводят раствор уксуснокислого натрия, который нейтрализует серную кислоту, вследствие чего процесс омыления прекращается; при необходимости ацетилцеллюлозу отбеливают перманганатом калия. Из нейтрализованного сиропа отгоняют метиленхлорид и высаждают ацетилцеллюлозу разбавленным (10—12%) раствором уксусной кислоты. Высаженную ацетилцеллюлозу измельчают в дробилке, промывают сначала слабой кислотой, а затем водой, отжимают от промывных вод и сушат.

Растворы уксусной кислоты направляются в отделение регенерации.

Разработан непрерывный метод производства ацетилцеллюлозы (вторичной) в гомогенной среде. В качестве растворителя ацетилцеллюлозы в этом процессе используют уксусную кислоту. Основные стадии непрерывного процесса: 1) активация, для этой цели получают 2—2,5%-ную взвесь целлюлозы в 80% уксусной кислоте, а затем 80% кислоту вытесняют ледяной уксусной кислотой на фильтровальном агрегате; 2) ацетилирование смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты в присутствии серной кислоты в качестве катализатора; 3) гидролиз — частичное омыление триацетата, растворенного в уксусной кислоте; 4) нейтрализация катализатора (серной кислоты) процесса гидролиза; 5) высаживание ацетилцеллюлозы; 6) промывка; 7) сушка.

Ацетилятор для непрерывного ведения процесса представляет собой горизонтальный аппарат с рубашкой, разделенной на четыре зоны; внутри аппарата смонтирован червячный винт, который совершает вращательное и поступательно-возвратное движение, за счет чего обеспечивается перемешивание и передвижение ацетилцеллюлозы к выходу из аппарата.

Гетерогенный метод производства. Производство триацетата периодическим гетерогенным методом осуществляется в присутствии бензола и состоит из следующих основных стадий: 1) активирование целлюлозы; 2) ацетилирование целлюлозы; 3) нейтрализация катализатора; 4) отмывка ацетилирующей смеси бензолом; 5) отгонка бензола; 6) промывка триацетата очищенной водой; 7) сушка триацетата.

Регенерация отработанных смесей осуществляется на специальных установках, состоящих из узла отпарки, двух ректификационных колонн и узла дистилляции.



Все стадии процесса, кроме сушки, осуществляются в одном аппарате — ацетиляторе. Ацетилятор представляет собой горизонтальную центрифугу емкостью  $\sim 5 \text{ м}^3$ , состоящую из корпуса и перфорированного барабана, вращающегося вокруг горизонтальной оси с различной скоростью, изменяющейся ступенчато в пределах от 14 до 375 об/мин.

Этот аппарат соединен с двумя группами емкостей, из одной группы в него поступают рабочие смеси, а в другую группу сливаются отработанные смеси. Ацетилятор снабжен циркуляционной системой, в которой имеется теплообменник, предназначенный для регулирования температурного режима процесса. Загрузка целлюлозы в ацетилятор составляет 325 кг.

Активацию целлюлозы проводят в ацетиляторе 14-кратным количеством 95%-ной кислоты в течение 1 ч при 40—45 °С. После окончания активации избыток уксусной кислоты отжимают и загружают в ацетилятор ацетилирующую смесь состава (в %):

Уксусный ангидрид . . . . .	59
Уксусная кислота, не более	6
Бензол . . . . .	$\sim 35\%$

В качестве катализатора процесса ацетилирования применяют хлорную кислоту. Начальная температура процесса 20 °С, затем осуществляется подъем температуры до 30—34 °С, ацетилирование протекает при 43—50 °С в течение 4—6 ч. После определенного времени ацетилирования начинают вести пофазный контроль, и при достижении заданной величины вязкости триацетата, соответствующей техническим требованиям, процесс ацетилирования прекращают нейтрализацией катализатора, с этой целью в ацетилятор вводят 10% раствор уксуснокислого калия в уксусной кислоте.

После нейтрализующей смеси в аппарат загружают дополнительное количество бензола, способствующее сохранению волокнистой структуры триацетата, и смесь отжимают. Реакционную смесь, удержанную триацетатом, отмывают несколькими бензольными промывками. Бензол, удержанный триацетатом, после отжима отгоняют острым паром, а триацетат промывают 1—2 раза водой от остатков уксусной кислоты, отжимают, выгружают из ацетилятора и высушивают.

Первые пять стадий производства частично омыленного триацетата целлюлозы, включая отгонку бензола, осуществляются так же, как и в описанном выше производстве триацетата. При производстве частично омыленного триацетата после отгонки бензола триацетат охлаждают водой и подвергают омылению (гидролизу) раствором 8—12% азотной кислоты на агрегате непрерывного действия. Агрегат представляет собой ленточный транспортер шириной 2000 мм, расположенный в герметично закрытой камере с вытяжкой. Температура раствора азотной кислоты на входе в агрегат 16—22 °С, продолжительность процесса 5—7 ч.

Частично омыленный триацетат отжимают от раствора азотной кислоты и передают на агрегат для водных промывок, конструкция которого аналогична конструкции агрегата для омыления. На этом агрегате триацетат отмывают до содержания в нем кислот не более 0,006%, длительность процесса 6—6,5 ч. Промытый частично омыленный триацетат отжимают и высушивают в сушилке, представляющей собой ленточный транспортер, расположенный в закрытой камере.

Разработан непрерывный метод производства триацетата. По этому методу активацию проводят парами уксусной кислоты в аппарате периодического действия. Ацетилирование, нейтрализация и бензольные промывки осуществляются в аппарате непрерывного действия, который представляет собой ленточный транспортер, помещенный в герметично закрытой камере. Активированная целлюлоза загружается на движущийся транспортер слоем заданной высоты. Слой целлюлозы, а затем триацетата, не перемешиваясь, перемещается транспортером в зоны, где производится орошение последовательно: ацетилирующей смесью, нейтрализующим раствором и бензолом.

После окончания бензольных промывок триацетат отжимают и передают в аппарат для отгонки бензола. Триацетат, предназначенный для выпуска без частичного омыления, промывают водой и высушивают. Триацетат, подлежащий частичному омылению, охлаждают и транспортируют в описанный выше агрегат для омыления.

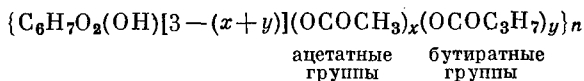
Сравнение разных методов производства показывает, что гомогенный метод производства ацетилцеллюлозы является универсальным, он позволяет получить любые марки ацетилцеллюлозы.

Гетерогенный метод в настоящее время не является универсальным; им получают ацетилцеллюлозу высокого качества для производства киноплёнки; для производства искусственных волокон на существующем оборудовании заводов искусственных волокон ацетилцеллюлоза, полученная гетерогенным методом, непригодна.

### Ацетобутиратцеллюлоза

Ацетилцеллюлоза, несмотря на ряд ценных свойств, недостаточно пластична, выбор пластификаторов, совместимых с ацетилцеллюлозой, ограничен; вторичная ацетилцеллюлоза обладает довольно высокой гигроскопичностью. Перечисленные недостатки ацетилцеллюлозы имеют наиболее существенное значение при переработке ацетилцеллюлозы в пластические массы. Поиски путей устранения недостатков ацетилцеллюлозы привели к синтезу смешанного сложного эфира целлюлозы с уксусной и масляной кислотами — ацетобутиратцеллюлозы. Введение бутиратных групп увеличивает пластичность продукта, повышает совместимость с пластификаторами и растворимость в органических растворителях, а также увеличивает водостойкость эфира и его электроизоляционные свойства.

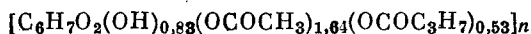
Состав ацетобутиратцеллюлозы может быть выражен формулой:



Свойства смешанного эфира зависят не только от степени замещения гидроксильных групп, но и от соотношения между ацетатными и бутиратными группами. Изготавливают ацетобутиратцеллюлозу двух марок: с малым содержанием связанной масляной кислоты, для пленок, и с большим содержанием связанной масляной кислоты, для производства пластических масс (этролов).

Ацетобутиратцеллюлоза с малым содержанием связанной масляной кислоты содержит масляной кислоты 20—26%, уксусной кислоты 42—37%.

При содержании связанной масляной кислоты 20% и связанной уксусной кислоты 42% состав ацетобутиратцеллюлозы можно выразить формулой:



В ацетобутиратцеллюлозе с большим содержанием масляной кислоты содержится связанной масляной кислоты 40—45%, уксусной кислоты 24—16%.

При содержании связанной масляной кислоты 45% и связанной уксусной кислоты 16% состав ацетобутиратцеллюлозы выражается формулой:



При эфиризации целлюлозы смесью ангидридов кислот замещаются все гидроокислы, а затем проводится частичное омыление, главным образом ацетильных групп, в результате которого в готовом продукте содержится заданное количество свободных гидроксидов.

## ЛИТЕРАТУРА

Технология пластических масс, под редакцией В. В. Коршака, изд. «Химия», 1972 г.

Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, Изд. «Химия», 1966.

Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара, В. М. Катаева, М. С. Акутина, т. I, Изд. «Химия», 1967 г.; т. II, 1969.

Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе, Изд. «Химия», 1969.

*Основы химии высокомолекулярных соединений и синтез высокомолекулярных соединений*

Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л., Основы химии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», 1967.

Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, Изд. «Химия», 1971.

Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, Изд. «Наука», 1963.

Соколов Л. Б., Поликонденсационные методы синтеза полимеров изд. «Химия», 1966.

*Основы физико-химии полимеров*

Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. «Химия», 1967.

Тагер А. А., Физико-химия полимеров, Изд. «Химия», 1968.

*Основы процессов переработки полимеров*

Бернхардт Э., Переработка термопластических материалов, Изд. «Химия», 1965.

Козулин Н. А., Шапиро А. Н., Гавурина Р. К., Оборудование для производства и переработки пластических масс, Изд. «Химия», 1967.

Брацыхин Е. А., Миндлин С. С., Стрельцов К. Н., Переработка пластических масс в изделия, Изд. «Химия», 1966.

Гиберов З. Г., Механическое оборудование заводов пластических масс, Изд. «Машиностроение», 1967.

*Технология производства полимеров, синтезируемых цепной полимеризацией, и пластических масс на их основе*

### Полиэтилен

Полиэтилен и другие полиолефины. Изд. «Мир», 1964.

Кристаллические полиолефины, Изд. «Химия», 1970.

Шифрина В. С., Самосытский Н. Н., Полиэтилен, Госхимиздат, 1961.

Камбаров Ю. Г., Сеидов Н. И., Буният-заде, Полиолефины, Изд. Азернешер, Баку, 1966.

Полиэтилен низкого давления, под ред. Н. М. Егорова, Госхимиздат, 1960.

Полиэтилен среднего давления, под ред. С. В. Шуцкого, Изд. «Химия», 1965.

Молчанов Ю. М., Справочник, физические и механические свойства полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена, Изд. «Зинантне», Рига, 1966.

### Полипропилен

Кренцель Б. А., Сидорова Л. Г., Полипропилен, Изд. «Техніка», Киев, 1964.

Полипропилен, перевод со словацкого, Изд. «Химия», 1967.

Крессер Т., Полипропилен, ИЛ, 1963.

Баринов В. Е., Полимеризация, алкилирование углеводородов, Изд. «Химия», 1966.

### Полистирол и сополимеры стирола

Енальев В. Д., Задонцев Б. Г., Полистирольные пластики, Изд. «Техніка», Киев, 1966.

### Поливинилхлорид

Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильберман, Изд. «Химия», 1968.

Хрулев М. В., Поливинилхлорид, Изд. «Химия», 1964.

### Производство пластических масс и изделий на основе поливинилхлорида

Шуцкий С. В., Пуркин В. С., Винипласт, Госхимиздат, 1953.

Каган Д. Ф., Трубопроводы из твердого поливинилхлорида, Изд. «Химия», 1964.

Хувинк Р., Стафферман А., Химия и технология полимеров, Изд. «Химия», 1965.

### Фторлоны

Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С., Фторопласты, Госхимиздат, 1960.

Лазар М., Радо Р., Климан Н., Фторопласты, Изд. «Энергия», 1965.

Полимеры винилового спирта и его производных  
Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, 1960.

### Полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот

Марек С., Томка М., Акриловые полимеры, Изд. «Химия», 1966.

### Простые эфиры

Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А., Химия и технология полиформальдегида, Изд. «Химия», 1968.

*Технология производства полимеров, синтезируемых поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией, и пластических масс на их основе*

### Феноло-формальдегидные смолы и пластические массы на их основе

Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Госхимиздат, 1954.

Татевосьян Г. О., Кузнецова И. Б., Технология синтетических смол, пластических масс и изделий из них, Изд. «Высшая школа», 1967.  
Егоров И. А., Кислотостойкий фаолит, Изд. «Химия», 1971.

Амино-альдегидные смолы и пластические массы на их основе

Плоткин Л. Г., Шалун Г. Б., Декоративные бумажно-слоистые пластики, Изд. «Лесная промышленность», 1968.

Стеклопластики

Киселев Б. А., Стеклопластики, Госхимиздат, 1961.

Шевченко В. А., Мейтин Я. М., Слоистые пластики, Изд. «Техніка», 1964.

Эпоксидные смолы

Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Изд. «Химия», 1962.

Черняк К. И., Эпоксидные компаунды и их применение, Судпромгиз, 1963.

Полиамиды

Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, 1962.

Флойд Д., Полиамиды, Госхимиздат, 1960.

Полиуретаны

Саундерс Д., Фриш К., Химия полиуретанов, Изд. «Химия», 1968.

Кремнийорганические полимеры

Андрянов А. К., Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, 1962.

*Синтетические иониты*

Салдадзе К. М., Ионообменные смолы, Изд. АН СССР, 1959.

*Химические модифицированные природные полимеры*

Роговин З. А., Основы химии и технологии химических волокон, Изд. «Химия», 1964.

Седлис В. И., Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, Госхимиздат, 1958.

## УКАЗАТЕЛЬ

- Абразивные изделия 239  
 Акриловая кислота 216  
 Акрилонитрил 163  
 Активаторы полимеризации 43  
 Алкалицеллюлоза 327  
 Алкидные смолы 275  
 Алкиларилсульфонаты 169  
 Алкилсульфаты 205  
 Алкилсульфонаты 168, 174  
 Алкил(арил)хлорсиланы 313  
 Алкоголиз 46  
 Аллиловый спирт 277  
 Аминоальдегидные смолы 262  
 Аминолиз 46  
 Аминопласты 262, 267  
 Аммиачная вода 241  
 Анид 297  
 Анизотропные тела 65  
 Анилин 246, 289  
 Аниониты 319, 322  
 Антиоксиданты 18, 129, 136, 169  
 Антипирены 76, 152  
 Аппретирование 283  
 Аппреты 283  
 Асбест 248  
 Асбоволокниты 247, 257  
 Асбомассы 247  
 Асботекстоилиты 259, 261  
 Ацеталирование 213  
 Ацетилен 203, 216  
 Ацетилцеллюлоза 13, 15, 51, 62, 325, 328  
 Ацетобутиратцеллюлоза 333  
 Ацетон 217  
 Ацетонциангидрин 217, 218  
 Ацидололиз 46  
  
 Белки 5, 13  
 Бензин 115, 119  
 Бензол 138, 298  
 Бентонит 140, 168  
 Блок-сополиконденсация 50  
 Блок-сополимеризация 36  
 Блок-сополимеры 8, 17, 36  
 Бумажно-слоистые пластики 271  
  
 Бутан 169  
 Бутилметакрилат 218  
*трет*-Бутилпербензоат 141, 162  
*трет*-Бутилперфталат 141  
 Бутилстеарат 144  
 Буферные добавки 141  
  
 Вальцевание 250  
 Вальцы смесительные 80  
 Винилацетат 51, 203, 216  
     закономерности полимеризации 204  
 Винилиденфторид 201  
 Винилит 191  
 Виниловый спирт 51, 203  
 Винилфторид 202  
 Винилхлорид 165, 178  
     полимеризация 40, 166, 173  
     получение 165  
 Винилпласт 164, 185, 187  
 Винипроз 182  
 Винол 213  
 Вискозиметр Оствальда 72  
 Волокна  
     полиамидные 304  
     поливинилспиртовые 212  
     полипропиленовые 137  
     полиэтилентерефталатные 276  
 Волокниты 247, 257, 318  
 Высокомолекулярные соединения 5, см. также Полимеры  
 Высокоэластичная деформация 57, 58, 62, 63  
 Высокоэластическое состояние полимеров 57, 63  
 Высокоэластичность вынужденная 62  
 Вязкость  
     растворов полимеров 72, 73  
     ударная 69  
 Вязкотекучее состояние полимеров 57, 64, 83  
  
 Газонаполненные пластмассы 75, 76, 92, 151, 192, 239  
 Газообразователи 76, 92, 151

Гексаметилендиамин 290, 304  
Гексаметилентетрамин 230  
Гексаметилолмеламин 266  
Гель-эффект 218  
Гетерополиконденсация 44  
Гетинакс 259, 261  
Гидроокись магния 141  
Гидроперекись изопропилбензола 227  
Гидрохинон 26  
Гистерезис 60  
Глицеринмоностеарат 169  
Глицидная кислота 287  
Глицидный спирт 287  
Глобулы 55  
Глобулярные структуры 55  
Гомогенизация 77  
Гомополиконденсация 44  
Гомополимеры 8, 152, 156  
Гранулирование 77, 82, 105

Дакрон 276  
Дегазатор 177  
Декоррозиты 256  
Деполимеризация 18  
Деформация пластическая 57, 58  
Деструкция полимеров 15, 18, 45  
Диаллилфталат 280  
Диан 288  
Диановые смолы 288, 293  
Диацетилцеллюлоза 51  
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол 136  
Ди-*трет*-бутилперекись 98, 141  
Дибутилфталат 184, 205  
Дивинилбензол 138  
Диизоцианаты 308, 312  
Диметилолмочевина 264  
Диметилтерефталат 276  
Динитрил азодиизомасляной кислоты 23, 168, 218  
Диоксидифенилметан 231  
Диоктилсебацат 183  
Диоктилфталат 144, 183, 184  
Дисилан 312  
Дисперсии поливинилацетатные 204, 206, 209  
Диспропорционирование 25, 27  
Дифенилолпропан 276, 288, 293, 295  
Дифлон 276  
Дихлорэтан 165, 178  
Диэлектрическая проницаемость 70  
Диэлектрические потери 70  
Диэтиллалюминийхлорид 113  
Диэтиленгликоль 281  
*трет*-Додецилмеркаптан 163  
Древесная мука 249  
Древесная пресс-крошка 247  
Древесностойкие пластики 259, 262

Желатина 140, 168

Замедлители 26  
«Затравка» 173

Идитол 240  
Измельчение 77  
Изомерия 6, 7  
*цис*-Изомеры 7, 8  
*транс*-Изомеры 7, 8  
Изопропилбензол 227  
Изопропиловый спирт 120  
Ингибиторы 26, 96  
Индекс расплава см. Показатель текучести расплава  
Инициаторы отверждения 279  
Инициаторы полимеризации 22, 29, 142

винилацетата 205  
винилхлорида 167, 174  
метилметакрилата 218, 221, 222  
перекисные 164, 167  
радикальной 278  
стирола 141, 142, 152, 162, 168  
тетрафторэтилена 193  
эмульсионной 39, 174  
этилена 96, 97, 99

Иницирование 22, 26  
Ионитовые мембраны 323  
Ионол 136  
Ионообменные смолы 319, 322

Каландрование 91  
Каландры 91  
Каолин 140, 168, 185, 248  
*ε*-Капролактамы 304  
закономерности полимеризации 43, 298  
получение 297

Капрон 43, 297, 304  
Карбамат аммония 263  
Карбамид 263  
Карбанионы 30  
Карбкатионы 30  
Карбоксиметилцеллюлоза 140, 328

Катализаторы  
ацетилирование 213  
окисные 120, 122, 123  
поликонденсация 233, 234, 240, 278  
полимеризации 31, 32, 43  
Циглера — Натта 33, 41, 96, 109, 112, 115, 131

Катиониты 319, 321

Каучук(и) 7  
акрилонитрильные 184  
вулканизация серой 16  
натуральный 13

Кизельгур 248  
Кислотное число 279  
Клей

карбамидные 273



- Клеи  
 резольные 245  
 резорциновые 233  
 эпоксидные 295
- Компаунды 294
- Константа Фикентчера 169, 171, 175, 179
- Конформация макромолекул 54
- Копалы 234
- Красители 76, 249
- Крезол(ы) 226, 227, 228, 235, 241, 246
- Кремнийорганические жидкости 316, 318
- Кремнийорганические соединения 14, 312
- Кристаллическое состояние 57, 61
- Ксиленол(ы) 226, 227, 228, 246
- Кумол 227
- Лавсан 276
- Лаки  
 бакелитовые 245  
 мочевиноформальдегидные 274  
 на основе совмещенных смол и копалов 233, 234  
 новолачные 239  
 поливинилацетатные 209  
 поликарбонатные 277  
 резольные 242, 245  
 резорциновые 233  
 эпоксидные 295
- Латекс(ы) 150, 172, 204
- Лаурилсульфат натрия 174
- Лексан 276
- Линолеум 191
- Линтер 257, 269
- Листы 89, 91  
 винипластовые 185, 189  
 из стеклопластиков 282, 286  
 из ударопрочного полистирола 160  
 пластикатовые 189  
 полиметилметакрилатные 216, 219, 220  
 фенопластовые 259
- Литьевая машина 85, 86
- Литье под давлением 59, 85, 196
- Макромолекулы 5, 6, 8, 53, 54, 65
- Малеиновая кислота 278
- Маятниковый копер 69
- Мелалит 267
- Меламин 262, 263, 274
- Меламиноформальдегидные смолы 215, 262, 263, 267
- Меркаптаны 26
- Метакриловая кислота 216, 217
- Метилеумочевина 264
- Метилметакрилат 216, 218, 223, 274
- Метилцеллюлоза 140, 168, 328
- Метод намотки 286
- Миопора 93, 272
- Модуль упругости 68
- Молекулярный вес 10, 29, 39, 47  
 методы определения 13  
 поливинилхлорида 169, 174, 175  
 полипропилена 132  
 полистирола 142  
 полиэтилена 97, 100, 111, 112, 123  
 регуляторы 163  
 средневесовой 12  
 среднечисловой 12, 179
- Мономеры 5, 20, 30  
 склонность к полимеризации 21, 22  
 сополимеризация 34
- Монометилолмочевина 264
- Монометилолфенолы 230
- Мочевина 262, 263
- Мочевиномеламиноформальдегидные смолы 262
- Мочевиноформальдегидные смолы 4, 14, 215, 262, 267  
 модифицированные 274
- Мумия 248
- Надмолекулярная структура 54
- Найлон 6 297, 303
- Найлон 6,6 296, 301, 304
- Наполнители 76, 184, 248, 269, 280, 318
- Напряжение рекристаллизации 61
- Неозон Д 129, 136
- Нитроцеллюлоза 13, 15, 16, 51, 328
- Новолаки см. Новолачные смолы
- Новолачные смолы 226, 229, 234, 239, 240
- Обрыв цепи 24, 27, 98
- $\alpha$ -Оксизомасляная кислота 217
- Олигомеры 10, 264, 266, 277, 288
- Органическое стекло 37, 216, 219, 220
- Органозоли 164, 191
- Отвердители 248, 265, 290
- Относительное удлинение 67
- Параформ 227, 246
- Пасты 191
- Пачки 55, 56
- Пенопласты 75, 92
- Пенополивинилхлорид 164, 192
- Пенополистирол 151, 156
- Пенополиуретаны 306, 309
- Пентозаны 228, 326
- Пентаметилолмеламин 266
- Пентопласт 225
- Пентаэритрит 225
- Пентозаны 228
- Передача цепи 25, 111

- Перекись  
   бензоила 22, 141, 142, 168, 218  
   водорода 221  
   лаурила 97, 162, 168  
 Переэтерификация 276  
 Период идентичности молекул 7, 8  
 Персульфаты 174, 221  
 Пигменты 76, 185, 249  
 Пирогаллол 26  
 Пирокатехин 26  
 Пироксиллин 51  
 Пиролиз 95  
 Пиролизный газ 95  
 Пластизоли 164, 191  
 Пластикат(ы) 164, 189  
 Пластикация 86  
 Пластики АБС 160  
 Пластификаторы 66, 76, 144, 183, 191, 205  
 Пластификация 66, 77, 183  
 Пластмассы 75  
 Пластосмеситель 80  
 Плейномеры 11  
 Пленки  
   винилпластовые 185, 189  
   пластиковые 189  
   поливинилспиртовые 212  
   поливинилхлоридные 91  
   поликарбонатные 277  
   полипропиленовые 137  
   полистирольные 155  
   полиэтиленовые 87, 88, 130  
   полиэтилентерефталатные 276  
   фторононовые 196, 197, 201, 202  
 Пневмоформование 90  
 Поверхностно-активные вещества 140, 168  
 Показатель текучести расплава 74, 129  
 Полиакрилаты 216  
 Полиакрилонитрил 217  
 Полиамид 6 296, 303  
 Полиамид 6,6 44, 296, 301, 303  
 Полиамид 6,10 297, 303  
 Полиамид 6,6/6 302, 303  
 Полиамиды 14, 49, 59, 296, 301  
   применение 304  
   свойства 302  
   стабилизаторы 48  
 Полиамины 290  
 Полиамфолиты 319  
 Полиацетали 14  
 Полибутадиев 7  
 Поливинилацетат 4, 14, 15, 52, 203  
   алкоголиз 209  
   производство 204  
   свойства 208  
 Поливинилбутираль 14, 203, 213  
   производство 52, 213  
   свойства и применение 215  
 Поливинилиденфторид 193, 201  
 Поливиниловый спирт 14, 203  
   производство 15, 51, 209  
   свойства 212  
   сетчатой структуры 16  
   стабилизатор 140  
   эмульгатор 205  
 Поливинилфторид 193, 202  
 Поливинилхлорид 4, 14, 39, 164, 171  
   блочный 167  
   молекулярный вес 179  
   окислительная деструкция 17  
   переработка 93  
 Поливинилхлорид  
   производство 167  
   свойства 178  
   суспензионный 168, 180, 181  
   эмульсионный 172, 181  
 Полигексаметиленадипамид 44, 297, 301, 304  
 Полигексаметиленсебацинамид 297  
 Полидисперсность 11  
 Полиизобутилен 31  
 Поли-ε-капроамид 43, 297, 299, 304  
 Поликарбонаты 275, 276  
 Поликонденсация 20, 44, 47, 50, 264, 277—279, 296  
 Полимераналогические превращения 15, 51, 203  
 Полимергомологи 10, 315  
 Полимеризатор 171, 211  
 Полимеризационная колонна 144, 146  
 Полимеризация 20, 296  
   анионная 21, 30, 32  
   блочная 36, 37, 139, 219  
   в массе см. Полимеризация блочная  
   в растворе 36, 41, 206  
   в твердой фазе 36, 41  
   гидролитическая 298  
   гранульная 41  
   инициированная 22  
   ионная 21, 30  
   капельная 41  
   катионная 21, 30, 31  
   координационно-ионная 32, 110, 121  
   лаковый способ 41, 206  
   методом неполной конверсии 147  
   миграционная 42  
   радиационная 24  
   радикальная 21, 22, 26, 29, 97, 141, 198  
   скорость 28, 29, 173, 218  
   ступенчатая 20, 42  
   суспензионная 36, 39, 139, 168, 222  
   термическая 24  
   фотохимическая 24  
   цепная 20—24

## Полимеризация

эмульсионная 36, 37, 142, 172, 221

## Полимеры 5, 6

азотсодержащие 14

аморфные 54, 55, 57, 58, 62

атактические 6, 7

высокоэластическое состояние 57, 63

вязкотекучее состояние 57, 64, 83

гетероцепные 14, 47

деструкция 15—18, 45

живущие 32, 36

изотактические 6, 7

карбоцепные 14, 47

кислородсодержащие 14

классификация 13

кристаллические 54, 56, 57, 59, 61

«лестничные» 8, 9

линейные 8—10, 44, 53

механические свойства 67

молекулярный вес см. Молекулярный вес

набухание 66

надмолекулярная структура 54, 60

«паркетные» 8, 9

переработка 75, 196

пластифицированные 66

полидисперсность 11

поликонденсационные 14

полимеризационные 14

природные 13

пространственные 8—10, 44

разветвленные 8—10, 44

разрушение 65

растворы 66

релаксация 60

реологические свойства 72

серусодержащие 14

сетчатые 8—10, 16, 288

синдиотактические 6, 7

синтетические 13

стабилизация 18, 48

старение 17

стеклообразное состояние 57, 62

стереорегулярные 6, 33

структурирование 17

сшивание 15, 16, 277

теплофизические свойства 71, 128, 136, 154

термомеханическая кривая 58, 59

термопластичные 14, 226, 229 см. также Новолачные смолы

термореактивные 15, 226, 229, 262, 277 см. также Резольные смолы

электрические свойства 70, 127, 136, 154, 253

## Полимеры

элементорганические 14, 47, 312

Полиметилакрилат 14, 216

деполимеризация 19

Полиметилметакрилат 4, 14, 29

деполимеризация 19

Полимоочевини 296

Полиорганосилоксаны 313, 314

Полипептиды 14

Полипропилен 6, 7, 14, 31, 131, 135

Полисилоксаны 14

Полистирол 4, 6, 13, 39, 137, 164

блочный 143, 155

для вспенивания 152.

изотактический 153

молекулярный вес 139, 142, 153

окрашивание 145

производство 143

свойства 152

себестоимость 151

суспензионный 147, 155

ударопрочный 35, 36, 156

эмульсионный 149, 155

Полисульфиды 14

Полисульфоны 14

Политетрафторэтилен 14, 193—196

Полигидрофтор простые 14

Полигидрофторхлорэтилен 193, 198

модифицированный 200

Поли- $\omega$ -ундеканамид 297

Полиуретаны 14, 43, 49, 305

Полиформальдегид 224

Полиэпоксидные соединения 288

Полиэтилен 5, 6, 13, 14, 21, 125

высокого давления 94, 97

высокой плотности 31, 109, 120

молекулярный вес 97, 100, 111, 112, 123, 126

низкого давления 94, 109

низкой плотности 94, 97

окислительная деструкция 17

применение 130

свойства 125

среднего давления 94, 120, 124

структура 125

хлорированный 184

Полиэтиленполиамин 290

Полиэтилентерефталат 275, 276

Полиэфиракрилаты 278

Полиэфирмалеинаты 278

Полиэфиры ненасыщенные 275, 277, 281

применение 278, 280, 285

Полиэфиры простые 14, 309

Полиэфиры сложные 14, 49, 275, 308

отверждение 279

применение 280

Полосатые структуры 55

Поролон 309

Поропласты 76, 272

- Поропласты  
     переработка в изделия 93  
 Предел  
     вынужденной эластичности 62  
     прочности 67—69  
     текучести 67  
 Премиксы 284  
 Препреги 284  
 Пресс двухчервячный 81, 82  
 Пресс-материалы на основе стекло-  
     пластиков 284  
 Прессование 59, 83, 84  
 Прессовочные материалы 247, 256,  
     318  
 Пресс-порошки 233, 239, 247  
     на основе аминокальдегидных смол  
         267  
     на основе фенолформальдегидных  
         смол 247, 255  
     новолачные 249  
     резольные 245, 248, 252  
     свойства 252  
     полиорганосилоксановые 318  
 Прессформа Рашига 74  
 Прессы  
     гидравлические 84, 85  
     одночервячный 81, 87  
     двухчервячный 81, 82  
 Прибор  
     Мартенса 71  
     Вика 72  
 Промоторы 23, 122  
 Промыватели 118  
 Пропилен 131, 132  
 Пульвербакелит 239  
  
 Разлагатели 118  
 Регуляторы 25  
 Резит 229, 232  
 Резитол 229, 232  
 Резол 229, 230, 231  
 Резольные смолы 226, 229, 230, 233  
     жидкие 244  
     производство 240  
     свойства и применение 245  
     твердые 242  
 Резорцин 232  
 Резорциновые смолы 232  
 Рекомбинация 24, 27  
 Рекристаллизация 61  
 Релаксация 60  
 Реология 64  
 Рост цепи 24, 27, 31, 33, 34, 40, 98,  
     111  
  
 Светостабилизаторы поливинилхлори-  
     да 129, 136, 183  
 Связующие для стеклопластиков 282,  
     286  
 Сегменты 10, 54, 57  
  
 Сесквивалогениды 113  
 Силан 312  
 Силандиолы 315  
 Силанол 312  
 Силиконы 313  
 Синергизм 182  
 Скорость отверждения 229  
 Слоистые пластики 247, 259, 271  
 Смазки 76, 249  
 Смесители 77, 79, 81  
 Смешение компонентов 77, 80, 105,  
     250  
 Сокатализаторы 31  
 Соль АГ 298  
 Сольвар 140, 168, 213, 221  
 Сополимеризация 33, 35, 157, 161,  
     162, 278  
 Сополимер(ы) 8, 33, 296, 297  
     винилиденфторид 201  
     винилхлорида 181  
     метилметакрилата 223  
     привитые 8, 35  
     стирола 35, 36, 156, 160, 162  
     тетрафторэтилена 197  
     этилена 108  
 Спекание 196  
 Стабилизаторы 18, 40, 48, 76, 168  
     поливинилбутирала 215  
     поливинилхлорида 182, 191  
     полимерные 140, 223  
     полиметилметакрилата 222  
     стирола 140  
 Стекловолокнистый анизотропный  
     материал 284, 286  
 Стекловолокниты 247, 257, 284, 286  
 Стекловолокно 282  
 Стекложгуты 283  
 Стекломаты 283, 286  
 Стеклопластики 283, 286  
 Стеклосрезы 283  
 Стеклотекстолиты 259, 260, 284, 286,  
     318  
 Стеклохолсты 283  
 Стеклошифер 286  
 Степень  
     кристалличности 55  
     полимеризации 6, 28, 48, 99  
 Стирол 138, 163  
     кинетика полимеризации 29,  
     143  
     сшивающий агент 277  
 Стиромаль 140, 168  
 Стирофлекс 155  
 Сферолитные структуры 56  
  
 Таблетуемость 255  
 Тальк 185, 248  
 Твердость 70  
 Текстолитовая крошка 247  
 Текстолиты 259

- Текучесть  
     пресс-порошков 254  
     растворов полимеров 72, 74  
 Теломеризация 25  
 Температура  
     стеклования 58  
     текучести 58  
     хрупкости 63  
 Теплостойкость 71  
 Терилен 276  
 Тетраметилсилан 312  
 Тетрафторэтилен 193, 202  
 Тетрахлорсилан 312  
 Толуилендиизоцианаты 308, 312  
 Толуол 169  
*n*-Толуолсульфокислота 278  
 Триаллилцианурат 280  
 Триацетилцеллюлоза 15, 51  
 Трикрезилфосфат 183  
 Триметилломеламин 266  
 Трисилан 312  
 Трифторхлорэтилен 198, 202  
 Триэтиламмоний 112  
 Трубы 89  
     винилпластовые 187, 188  
     полиэтиленовые 130  
     стеклопластиковые 282  
 Трубы  
     фаолитовые 258  
     фторлоновые 196  
 Ударная вязкость 69  
 Удельное объемное сопротивление 70  
 Удельное поверхностное сопротивление 70  
 Уротропин 230, 254  
 Ускорители (отверждение) 278, 279  
 Фанера декоративная 272  
 Фаолит 258  
 Фенил- $\beta$ -нафтиламин 136  
 Фенилсилан 312  
 Фенол(ы) 226, 228, 229, 235, 241, 246, 297  
 Фенолиты 247, 256  
 Фенолоальдегидные смолы 226  
 Фенолоанилиноформальдегидные смолы 232, 242  
 Фенолоспирты 230  
     применение 246  
     производство 244  
 Фенолоформальдегидные смолы 4, 14, 50, 215, 226  
     закономерности поликонденсации 228  
     применение 233, 239, 245, 255, 258  
     производство 234, 240  
     совмещенные 233  
 Фенолофурфурольные смолы 233  
 Фенопласты 247, 262  
     переработка 85  
     слоистые 259  
 Фибриллы 55, 56  
 Фибриллярные структуры 55, 56  
 Формалин 226, 227, 274  
 Формальдегид 224, 226, 235, 241, 246, 274  
 Формование 59, 89  
     контактное 285  
     методы 90  
     негативное 90  
     под давлением 285  
     позитивное 91  
 Форполимер 144, 219  
 Форполимеризация 143  
 Фосгенирование 276  
 Фотостабилизаторы 18  
 Фталевый ангидрид 281  
 Фторлон-3 см. Политрифторхлорэтилен  
 Фторлон-4 см. Политетрафторэтилен  
 Фторлоны 193  
     модифицированные 197, 199  
     наполненные 197  
 Фторопласты 193, 202  
 Фурфурол 226, 227, 229  
 Хлорсилан 312  
 Хрупкая прочность 63  
 Хрупкое разрушение 63  
 Хрупкое тело 63  
 Целлулоид 4  
 Целлюлоза 5, 13, 51, 324  
     ацелирование 15, 329  
     эферы 327  
 Шпон 262  
 Штампование 90  
 Щавелевая кислота, катализатор 234  
 Экструзия 196, 201  
 Электрическая прочность 70  
 Эмульгаторы 37, 142, 173, 205, 221  
 Эпихлоргидрин 287, 293  
 Эпоксидная группа 287  
 Эпоксидные смолы 287, 288, 293, 295  
     отверждение 290  
     применение 294  
 Этилен  
     закономерности полимеризации 97, 110, 121  
     конверсия 98  
     полимеризация в растворе 41  
     сополимеризация 108  
     цепная полимеризация 21, 22, 24  
 Этиленгликоль 276, 278, 281  
 Этилцеллюлоза 327  
 Эфиры ортокремневой кислоты 314

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
<b>I. ОСНОВЫ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b>	
<i>Глава 1. Строение и характерные особенности высокомолекулярных соединений</i> . . . . .	5
Строение макромолекул . . . . .	5
Форма макромолекул . . . . .	8
Молекулярный вес и полидисперсность . . . . .	10
Систематика высокомолекулярных соединений . . . . .	13
<i>Глава 2. Химические превращения полимеров</i> . . . . .	15
Полимераналогичные превращения . . . . .	15
Сшивание . . . . .	16
Деструкция полимеров . . . . .	16
<b>II. СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b>	
<i>Глава 3. Цепная полимеризация</i> . . . . .	21
Радикальная полимеризация . . . . .	22
Инициирование . . . . .	22
Рост цепи . . . . .	24
Обрыв цепи . . . . .	24
Передача цепи . . . . .	25
Кинетика радикальной полимеризации . . . . .	26
Влияние некоторых факторов на процесс радикальной полимеризации . . . . .	29
Ионная полимеризация . . . . .	30
Катионная полимеризация . . . . .	31
Анионная полимеризация . . . . .	32
Координационно-ионная полимеризация . . . . .	32
Сополимеризация . . . . .	33
Способы проведения полимеризации . . . . .	36
Блочная полимеризация . . . . .	37
Эмульсионная полимеризация . . . . .	37
Суспензионная полимеризация . . . . .	39
Полимеризация в растворителях . . . . .	41
Полимеризация в твердой фазе . . . . .	41
<i>Глава 4. Ступенчатая полимеризация</i> . . . . .	42
<i>Глава 5. Поликонденсация</i> . . . . .	44
Влияние некоторых факторов на скорость равновесной поликонденсации и молекулярный вес полимера . . . . .	47
Способы проведения поликонденсации . . . . .	48
Совместная поликонденсация . . . . .	50

<i>Глава 6. Полимераналогичные превращения полимеров</i> . . . . .	51
<b>III. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ</b>	
<i>Глава 7. Структура полимеров</i> . . . . .	53
Гибкость макромолекул . . . . .	53
Надмолекулярные структуры полимеров . . . . .	54
<i>Глава 8. Физические состояния полимеров</i> . . . . .	57
Характеристика физических состояний полимеров . . . . .	57
Термомеханические кривые . . . . .	58
Явления релаксации . . . . .	60
<i>Глава 9. Механические свойства полимеров</i> . . . . .	61
Полимеры в кристаллическом состоянии . . . . .	61
Полимеры в стеклообразном состоянии . . . . .	62
Полимеры в высокоэластическом состоянии . . . . .	63
Полимеры в вязкотекучем состоянии . . . . .	64
Механизм разрушения полимеров . . . . .	65
Ориентация . . . . .	65
<i>Глава 10. Растворы полимеров</i> . . . . .	66
<i>Глава 11. Показатели, используемые для оценки свойств полимеров и пластмасс</i> . . . . .	67
Механические свойства . . . . .	67
Электрические свойства . . . . .	70
Теплофизические свойства . . . . .	71
Реологические свойства . . . . .	72
<b>IV. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ</b>	
<i>Глава 12. Производство пластических масс</i> . . . . .	75
<i>Глава 13. Производство изделий из пластических масс</i> . . . . .	83
Прессование . . . . .	83
Литье под давлением . . . . .	85
Экструзия (выдавливание) . . . . .	87
Формование изделий из листов . . . . .	89
Каландрование . . . . .	91
Производство изделий из газонаполненных материалов . . . . .	92
<b>V. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЦЕПНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС НА ИХ ОСНОВЕ</b>	
<i>Глава 14. Полиэтилен</i> . . . . .	94
Сырье . . . . .	94
Производство полиэтилена низкой плотности (высокого давления)	97
Основные закономерности полимеризации этилена . . . . .	97
Технология производства . . . . .	100
Сополимеры этилена с винилацетатом . . . . .	108
Техника безопасности . . . . .	108
Производство полиэтилена высокой плотности (низкого давления)	109
на металлорганических катализаторах . . . . .	109
Основные закономерности полимеризации этилена . . . . .	110
Получение катализатора . . . . .	112
Технология производства . . . . .	113
Сополимеры этилена с пропиленом (СЭП) . . . . .	119
Техника безопасности . . . . .	119
Производство полиэтилена высокой плотности (среднего давления)	120
на окисных катализаторах . . . . .	120
Основные закономерности полимеризации этилена . . . . .	121
Технология производства . . . . .	123

Структура и свойства полиэтилена . . . . .	125
Применение полиэтилена . . . . .	130
<b>Глава 15. Полипропилен . . . . .</b>	<b>131</b>
Основные закономерности полимеризации пропилена . . . . .	131
Сырье . . . . .	131
Технология производства . . . . .	132
Техника безопасности . . . . .	134
Свойства полипропилена . . . . .	135
Применение полипропилена . . . . .	137
<b>Глава 16. Полистирол . . . . .</b>	<b>137</b>
Сырье . . . . .	138
Основные закономерности полимеризации стирола . . . . .	139
Технология производства . . . . .	143
Блочный метод . . . . .	143
Суспензионный метод . . . . .	147
Эмульсионный метод . . . . .	149
Полистирол для вспенивания . . . . .	151
Структура и свойства полистирола . . . . .	152
Применение полистирола . . . . .	155
Ударопрочный полистирол . . . . .	156
Производство ударопрочного полистирола привитой сополимеризацией . . . . .	157
Производство ударопрочного полистирола механохимическим методом . . . . .	159
Свойства ударопрочного полистирола . . . . .	159
Применение ударопрочного полистирола . . . . .	160
Пластики АБС . . . . .	160
Сополимеры стирола с акрилонитрилом . . . . .	162
Техника безопасности . . . . .	163
<b>Глава 17. Поливинилхлорид . . . . .</b>	<b>164</b>
Сырье . . . . .	165
Основные закономерности полимеризации винилхлорида . . . . .	166
Технология производства . . . . .	167
Блочный метод . . . . .	167
Суспензионный метод . . . . .	168
Эмульсионный метод . . . . .	172
Техника безопасности . . . . .	178
Строение и свойства поливинилхлорида . . . . .	178
Сополимеры винилхлорида . . . . .	181
<b>Глава 18. Производство пластических масс на основе поливинилхлорида . . . . .</b>	<b>182</b>
Производство непластифицированного поливинилхлорида (винипласта) . . . . .	185
Свойства винипласта . . . . .	187
Применение винипласта . . . . .	188
Производство пластифицированного поливинилхлорида (пластиката) . . . . .	189
Пасты . . . . .	191
Свойства и применение пластикатов . . . . .	192
<b>Глава 19. Фторлоны (фторопласты) . . . . .</b>	<b>193</b>
Политетрафторэтилен (фторлон-4) . . . . .	193
Сырье . . . . .	193
Технология производства . . . . .	193
Свойства . . . . .	195
Переработка и применение . . . . .	196
Сополимеры тетрафторэтилена . . . . .	197
Политрифторхлорэтилен (фторлон-3) . . . . .	198
Сырье . . . . .	198



Технология производства	198
Свойства	199
Переработка и применение	200
Модификации политрихлорфторэтилена	200
Поливинилиденфторид и его сополимеры	201
Поливинилфторид	202
Техника безопасности	202
<b>Глава 20. Поливиниловый спирт и его производные</b>	203
Производство винилацетата	203
Основные закономерности полимеризации винилацетата	204
Технология производства поливинилацетата	204
Эмульсионный метод	204
Полимеризация в растворе	206
Суспензионный метод	208
Свойства поливинилацетата	208
Применение поливинилацетата	209
Производство поливинилового спирта	209
Строение и свойства поливинилового спирта	212
Применение поливинилового спирта	212
Производство поливинилбутираля	213
Свойства и применение поливинилбутираля	215
Техника безопасности	216
<b>Глава 21. Полимеры акриловой кислоты, ее гомологов и производных</b>	216
Сырье	217
Закономерности полимеризации метилметакрилата	218
Производство листового полиметилметакрилатного стекла (блочный метод)	219
Свойства и применение полиметилметакрилатного органического стекла	220
Прессовочные и литьевые материалы	221
Сополимеры метилметакрилата	223
Техника безопасности	223
<b>Глава 22. Простые полиэфиры</b>	224
Полиформальдегид	224
Пентапласт	225
<b>VI. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ И СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС НА ИХ ОСНОВЕ</b>	
<b>Глава 23. Фенолоальдегидные смолы</b>	226
Сырье	226
Основные закономерности образования фенолоформальдегидных смол	228
Новолачные смолы	229
Резольные смолы	230
Фенолоанилиноформальдегидные смолы	232
Резорциновые смолы	232
Фенолофурфурольные новолачные смолы	233
Совмещенные смолы	233
Искусственные копалы	234
Производство новолачных смол	234
Сырье	235
Технологический процесс	235
Свойства и применение новолачных смол	239
Производство резольных смол	240
Сырье	241

Технологический процесс . . . . .	241
Производство фенолоспиртов . . . . .	244
Свойства и применение резольных смол . . . . .	245
Техника безопасности . . . . .	246
<b>Глава 24. Пластмассы на основе фенолальдегидных смол (фенопласты)</b>	<b>247</b>
Пресс-порошки . . . . .	247
Производство новолачных пресс-порошков . . . . .	249
Производство резольных пресс-порошков . . . . .	252
Свойства пресс-порошков . . . . .	252
Фенолоформальдегидные пресс-порошки, модифицированные полимерами . . . . .	255
Прессовочные материалы с волокнистым наполнителем . . . . .	256
Волокнит . . . . .	257
Стекловолокнит . . . . .	257
Асболокнит . . . . .	257
Фаолит . . . . .	258
Слоистые фенопласты . . . . .	259
Текстолит . . . . .	259
Стеклотекстолит . . . . .	260
Асботекстолит . . . . .	261
Гетинакс . . . . .	261
Древеснослойные пластики . . . . .	262
<b>Глава 25. Аминоальдегидные смолы и пластмассы на их основе</b>	<b>262</b>
Сырье . . . . .	263
Основные закономерности образования аминоальдегидных смол . . . . .	263
Мочевиноформальдегидные смолы . . . . .	263
Меламиноформальдегидные смолы . . . . .	265
Производство аминоальдегидных смол и пластмасс на их основе . . . . .	267
Пресс-порошки . . . . .	267
Декоративные бумажно-слоистые пластики . . . . .	271
Мипора . . . . .	272
Клей . . . . .	273
Модифицированные мочевиноформальдегидные смолы . . . . .	274
Техника безопасности . . . . .	274
<b>Глава 26. Сложные полиэфиры</b>	<b>275</b>
Полиэтилентерефталат . . . . .	276
Поликарбонаты . . . . .	276
Ненасыщенные полиэфиры . . . . .	277
Техника безопасности . . . . .	281
<b>Глава 27. Стеклопластики</b>	<b>282</b>
Прессовочные материалы . . . . .	284
Стеклотекстолиты . . . . .	284
Изделия из стеклопластиков на основе ненасыщенных полиэфирных смол . . . . .	285
Применение и свойства стеклопластиков . . . . .	286
<b>Глава 28. Эпоксидные смолы</b>	<b>287</b>
Методы получения эпоксидных смол . . . . .	288
Отверждение эпоксидных смол . . . . .	290
Эпоксидные диановые смолы . . . . .	293
Сырье . . . . .	293
Технология производства . . . . .	293
Свойства и применение эпоксидных смол . . . . .	294
Техника безопасности . . . . .	295

<b>Глава 29. Полиамиды</b>	296
Поликапроамид	297
Сырье	297
Основные закономерности полимеризации $\epsilon$ -капролактама	298
Технология производства	299
Полиамид 6,6	301
Сополимеры	302
Свойства полиамидов	302
Применение полиамидов	304
<b>Глава 30. Полиуретаны</b>	305
Пенополиуретаны	306
Основные закономерности образования пенополиуретанов	306
Сырье	308
Технология производства	309
Техника безопасности	312
<b>Глава 31. Кремнийорганические полимеры</b>	312
Сырье	313
Основные закономерности образования полиорганосилоксанов	314
Свойства и применение полиорганосилоксанов	317
<b>VII. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ИОНИТЫ</b>	
<b>Глава 32. Классификация и свойства полимерных ионитов</b>	319
<b>Глава 33. Синтез и применение полимерных ионитов</b>	321
Синтез	321
Применение	322
<b>VIII. ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ПЛАСТМАССЫ НА ИХ ОСНОВЕ</b>	
<b>Глава 34. Целлюлоза</b>	324
Получение очищенной хлопковой целлюлозы	325
Получение очищенной древесной целлюлозы	326
<b>Глава 35. Эфиры целлюлозы</b>	327
Простые эфиры целлюлозы	327
Сложные эфиры целлюлозы	328
Ацетилцеллюлоза	328
Ацетобутиратцеллюлоза	333
Литература	335
Указатель	338

*Симон Соломонович Миндлин*

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ  
И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС  
НА ИХ ОСНОВЕ**

с. 352

Научные редакторы *Д. Б. Магнес, Т. А. Маревичева*  
Редактор издательства *В. И. Позина*  
Технический редактор *Ф. Т. Черкасская*  
Корректор *Л. А. Любович*  
Внешнее оформление *Я. В. Таубеурцеля*

\* \* \*

М. 36451. Сдано в наб. 8/I 1973 г. Подп. в печ. 27/IV 1973 г.  
Формат бумаги 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага типогр. № 2. Усл. печ. л. 22,0.  
Уч.-изд. л. 24,29. Тираж 8500 экз. Зак. № 7. Изд. № 103.  
Цена 96 коп.

\* \* \*

Издательство «Химия», Ленинградское отделение.  
191186, Ленинград Д-186, Невский пр., 28.

\* \* \*

Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при  
Государственном комитете Совета Министров СССР по делам  
издательств, полиграфии и книжной торговли.  
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91.

# ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

## ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ

Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. **Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.** Под ред. проф. А. Ф. Николаева, 1972, 1 руб. 05 коп.

В книге подробно описаны методики синтеза большого количества высокомолекулярных соединений, получаемых методами полимеризации, поликонденсации и полимераналогичных превращений в цепях полимеров. Кратко изложены основные сведения по технике безопасности и общие правила работы в лаборатории.

В каждом разделе книги имеется теоретическое введение и методические указания по проведению лабораторных работ.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов. Она также может быть полезна учащимся техникумов и работникам научно-исследовательских и заводских лабораторий.

**Оборудование предприятий по переработке пластмасс, 1972, 1 руб. 30 коп.**

В книге рассмотрен комплекс оборудования, применяемого при переработке пластмасс. Приведены классификация и технические характеристики оборудования, расчеты технологических параметров. Описаны технологические линии и агрегаты для производства различных видов изделий.

Книга предназначена для инженерно-технических работников предприятий промышленности пластмасс. Она может быть полезна также для студентов вузов и учащихся техникумов.

*Книги можно приобрести в книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу. В случае отсутствия книг в магазинах, заказ можно направлять по адресам: 191011, Ленинград, Невский пр., 29, отдел „Книга — почтой“ магазина № 21 „Книги по химии“ или 103050, Москва, ул. Медведева, 1, отдел „Книга — почтой“ магазина № 8 „Техническая книга“. Заказ будет выслан наложенным платежом.*

# ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
43	4 снизу	$=\text{OH}$	$-\text{OH}$
88	4 снизу	12	1
100	табл. 1, 1 графа, 5 снизу	Насыщенность	Ненасыщенность
159	25 сверху	механическим	механохимическим
227	10 сверху	бензолсульфонатным	бензолсульфонатным
230	4 сверху	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
242	10 сверху	формальдегиду	анилину
264	1 снизу	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ 2\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
276	9 сверху	$\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$
279	2 снизу	мг 0,1 н. спиртового раствора KOH	мг KOH
291	13 снизу	$-\text{OCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{ORO}-\dots$	$-\text{OCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{ORO}-\dots$
297	15 сверху	полиамиды	полиамид 6

С. С. Миндлин