

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.М. Сутягин, А.А. Ляпков

**Общая химическая
технология полимеров**

Учебное пособие

Издательство Томского политехнического университета



2007

УДК [66.01:678.5].6

С 90

С 90

Сутягин, В. М.

Общая химическая технология полимеров: учебное пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 195 с.

В учебном пособии приводятся сведения о роли полимерных материалов в современном мире, об их свойствах и областях применения, научных основах синтеза полимеров. Большое место отводится типовым промышленным методам полимеризации и поликонденсации, а также способам переработки полимеров современными методами. Затронуты вопросы синтеза мономеров, охраны окружающей среды на предприятиях полимерной химии.

Учебное пособие предназначено для бакалавров направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и студентов специальности 240501 – «Химическая технология высокомолекулярных соединений». Кроме того, оно может быть полезно магистрам и аспирантам, а также инженерно-техническим работникам отраслей промышленности, связанных с производством и переработкой полимерных материалов.

УДК [66.01:678.5].6

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

Рецензенты

Доктор хим. наук, профессор
Томского государственного университета
А.Г. Филимошкин

Доктор хим. наук, профессор Санкт-Петербургского
технологического института (технического университета)
Н.А. Лавров

© Сутягин В. М., Ляпков А. А., 2007

© Томский политехнический университет, 2007

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2007

Оглавление

Предисловие.....	5
Глава 1. Введение в мир полимеров	7
1.1. Место полимеров в современном мире.....	7
1.2. Краткий обзор развития промышленности полимерных материалов.....	10
1.3. Современные направления исследований в науке о полимерах	13
1.4. Классификация полимерных материалов	15
1.5. Состав полимерных материалов	17
1.6. Заключение	20
Глава 2. Структура производства полимерных материалов и основные задачи в области их разработки	22
2.1. Структура производства полимерных материалов	23
2.2. Пути развития полимерных производств	27
2.3. Задачи в области разработки технологии полимерных материалов	29
2.4. Заключение	33
Глава 3. Этапы разработки и создание промышленного процесса синтеза полимеров.....	34
3.1. Методология разработки технологического процесса синтеза полимерного материала	34
3.2. Виды исследований в разработке технологического процесса производства полимерного материала	36
3.3. Технологические исследования	38
3.4. Фундаментальные исследования	42
3.5. Создание и освоение опытно-промышленного производства полимерных материалов	47
3.6. Заключение	52
Глава 4. Мономеры и вспомогательные вещества для полимерных материалов	53
4.1. Мономеры – исходные продукты для синтеза полимерных материалов	53
4.2. Схемы переработки нефти, природных и попутных газов.....	54
4.3. Заключение	62
Глава 5. Введение в технологию синтеза полимерных материалов.....	63
5.1. Термины и определения	63
5.2. Основные технологические узлы химических производств.....	64
5.3. Классификация технологических схем производства полимеров.....	75
5.4. Основные критерии создания непрерывных производств полимеров.....	78
5.4. Классификация оборудования для синтеза полимеров	81
5.5. Заключение	88
Глава 6. Введение в системный анализ полимеризационных процессов	89
6.1. Термины и определения	89
6.2. Критерии оценки производственной системы	90
6.3. Иерархическая структура физико-химических явлений в радикальной полимеризации	91
6.4. Иерархическая структура химического производства	94
6.5. Три подхода к описанию полимеризационной системы	95
6.6. Математическое описание полимеризационной системы.....	97
6.7. Моделирование полимеризационных процессов и их оптимизация	99
6.8. Заключение	103

Глава 7. Общая характеристика промышленных способов полимеризации и поликонденсации.....	104
7.1. Общие положения	104
7.2. Подготовительная стадия процесса получения полимерных материалов.....	104
7.3. Типовые промышленные способы полимеризации	107
7.4. Технические способы проведения поликонденсации.....	113
7.5. Примеры аппаратного оформления производств полимеров	117
7.6. Заключительные операции в синтезе полимеров.....	130
7.7. Заключение	139
Глава 8. Введение в технологию переработки полимерных материалов.....	140
8.1. Классификация методов переработки полимерных материалов.....	140
8.2. Подготовительные методы.....	141
8.3. Основные методы переработки полимерных материалов	142
8.4. Завершающие методы.....	147
8.5. Заключение	148
Глава 9. Свойства полимерных материалов	149
9.1. Понятие «свойство полимера».....	149
9.2. Технологические свойства полимеров.....	152
9.3. Прочность и деформация полимерных материалов.....	155
9.4. Теплофизические свойства полимерных материалов.....	159
9.5. Электрические свойства полимерных материалов	164
9.6. Оптические свойства полимерных материалов.....	165
9.7. Химические свойства полимерных материалов.....	166
9.8. Заключение	166
Глава 10. Применение полимерных материалов и изделий из них	167
10.1. Применение полимерных материалов в машиностроении	167
10.2. Применение полимерных материалов в строительстве.....	168
10.3. Применение полимерных материалов в сельском хозяйстве	169
10.4. Применение полимерных материалов в быту	170
10.5. Применение полимерных материалов в медицине	170
10.6. Заключение	171
Глава 11. Основные принципы разработки безотходных технологий	172
11.1. Определение безотходной технологии	172
11.2. Критерии экологичности технологических процессов	173
11.3. Основные принципы создания безотходных производств.....	173
11.4. Условия создания безотходных производств.....	176
11.5. Некоторые направления технической рационализации технологических процессов химических производств.....	179
11.6. Заключение	180
Глава 12. Утилизация и обезвреживание полимерных материалов	182
12.1. Классификация полимерных отходов	182
12.2. Использование отходов полимерных материалов путем повторной переработки	183
12.3. Композиции, содержащие отходы полимерных материалов.....	184
12.4. Термические методы утилизации и обезвреживания отходов полимерных материалов	185
12.5. Методы очистки газовых выбросов полимерных производств.....	186
12.6. Создание полимерных материалов с регулируемым сроком эксплуатации	189
12.7. Заключение	190
Список использованных источников	192

*«Цель обучения – научить обходиться без учителей»
Э. Хаббард*

Предисловие

В настоящее время в мире производится порядка 124 млн тонн полимеров, ассортимент которых весьма широк. При этом, наряду с ростом производства полимеров, происходит все возрастающая типизация их производств, т. е. в различных производствах применяются аналогичные технологические приемы и способы, соответствующее оборудование для осуществления технологических процессов. В этой связи для обучения студентов нет необходимости в изучении всех технологий производства полимерных материалов. Важно, чтобы студент хорошо знал основные закономерности химической технологии синтеза полимерных материалов, типовые процессы и соответствующие им реакторы.

Взаимосвязь процессов синтеза и переработки полимерных материалов и комплектование аппаратов в технологические схемы тех или иных конкретных производств можно изучить на сравнительно небольшом количестве производств, но имеющих наибольшее промышленное значение. Для управления таких производств необходимо готовить специалистов, имеющих хорошие знания в области химической технологии полимерных материалов, знающих типовые полимеризационные процессы. В этой связи сильно возрастает роль дисциплины «Общая химическая технология полимеров» (ОХТП) в подготовке бакалавров техники и технологии по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений». По своему методическому назначению эта дисциплина закладывает основы знаний, достаточных для общего знакомства студента с технологиями производств полимерных материалов, и ориентировку в этой области.

Отсутствие межвузовского и университетского учебного пособия по ОХТП существенно затрудняет процесс обучения студентов. Это обстоятельство привело авторов к осознанию необходимости написания данного учебного пособия.

При отборе материала для учебного пособия авторы руководствовались требованиями государственного образовательного стандарта и рабочей программы, утвержденной в установленном порядке.

Книга состоит из 12 глав. Наряду с изложением типовых полимеризационных и поликонденсационных процессов синтеза и переработки полимерных материалов, в книге освещены также способы получения мономеров, пути разработки и создания технологических процессов, вопросы их оптимизации, принципы разработки малоотходных технологий. В отдельных главах сообщаются свойства полимерных материалов, их применение в различных областях техники.

Хотелось бы, чтобы данное пособие помогло студентам усвоить систему знаний, умений по химической технологии полимерных материалов и способствовало бы подготовке бакалавров техники и технологии по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

Авторы

Глава 1. Введение в мир полимеров

Человеческая культура развивалась под девизом: как делать? (Н. Винер). В течение множества лет человек для удовлетворения своих нужд использовал различные материалы растительного и животного происхождения. Студент, несомненно, знает о том, что все животные и растительные организмы построены из макромолекул, т. е. из полимеров. По расчетам геохимиков, сухая масса всех животных и растительных организмов, обитающих в океане, на суше, в атмосфере, составляет примерно 10^{17} т, что в 2,5 раза больше всего запаса в земной коре никеля, хрома, меди, свинца, серебра, золота, вместе взятых. Поэтому легко понять, какое исключительное значение имеют полимеры для жизни и деятельности человека.

1.1. Место полимеров в современном мире

Из популярных книг по археологии мы знаем, что первобытный человек широко использовал камень, дерево, кость для изготовления орудий труда и оружия. Дерево и кость – органические полимеры. Когда человек начал одеваться, то в дело пошли органические полимеры животного и растительного происхождения – это и леопардовая шкура африканского вождя и тончайшие льняные покрывала египетских фараонов.

До середины XIX века человечество вполне обходилось природными полимерами, но затем положение резко стало меняться не в их пользу. Почему? Во-первых, некоторых природных полимеров просто стало нехватать. Во-вторых, развитие техники выявило потребность в материалах с новыми свойствами, т. е. таких, которых в природе не существовало. Их нужно было получать. И химики откликнулись на веление времени.

Человеческая деятельность удивительно разнообразна и применение полимерных материалов огромно, для каждого из них нужно создавать или подбирать специальные материалы. Так, в конце XIX века нужды электротехники вызвали к жизни фенолоформальдегидные смолы. Из них начали прессовать электрические патроны, розетки, телефонные аппараты и т. п.

Техника в наши дни развивается стремительными темпами и ставит перед полимерщиками все новые и новые задачи. Нужны материалы для работы в космосе? Можно сделать сверхпрочные армированные пластики. Нужна полимерная пленка для теплиц? И такая, чтобы днем

пропускала УФ-лучи в одну сторону, а ночью не пропускала ИК-лучи в другую? Можно изготовить и такую.

Применение полимерных материалов стимулирует развитие не только современной техники и технологии, но и способствует созданию новых видов товаров народного потребления, расширению строительства и благоустройству быта людей. Оглянитесь вокруг: люди одеты в синтетику, они едят пластмассовой ручкой, сидят за столом, покрытым пластиком, и т. д. Пластмассовая упаковка стала обязательной при перевозке разнообразных продуктов. Полимерные пакеты, наполненные вкусной пищей, уходят в полет вместе с космонавтами. Не менее интересным было вторжение полимеров в производство колбас и сосисок. Правда, здесь прославилась другая упаковка – целлофановая. Однажды швейцарский химик Ж. Бранбергер решил защитить свою скатерть от грязи. Он покрыл материю раствором целлюлозы и хотя из эксперимента ничего не получилось, он сделал, однако, открытие. Высохнув, целлюлоза превратилась в тонкое, прозрачное, легко отделившееся от скатерти «ничто», которое впоследствии автор окрестил целлофаном.

Итак, от покорения космических высот до бурения сверхглубинных скважин, от микроскопических деталей ЭВМ до гидроизоляции целых каналов и водохранилищ – всюду современный специалист вынужден пользоваться полимерными материалами, конечно, специально разработанными или подобранными для конкретного применения.

В начале XX века во всем мире производилось всего несколько тысяч тонн полимерных материалов. По сравнению с другими конструкционными материалами – металлами, цементом, стеклом – это была капля в море. Сколько же полимерных материалов производится ныне в мире? Промышленно развитые страны ежегодно производят синтетических полимеров по объему значительно больше, чем выплавка стали, не говоря уже об алюминии, меди и всех цветных металлах, вместе взятых. При этом тенденция развития такова, что с каждым годом прирост выпуска полимерных материалов происходит с постоянной скоростью, а выпуск металлов в развитых странах мира фактически стабилизировался. В 1998 году было произведено 122 800 тыс. т полимерных материалов. По отдельным регионам и странам мировое потребление распределяется следующим образом:

Западная Европа	36 200
В том числе: Франция	4 558
Германия	10 290
Италия	5 200
Соединенное Королевство	4 230
Испания	2 780

Восточная Европа	8 495
В том числе: СНГ	4 900
Северная Америка (включая США и Канаду)	36 430
Южная Америка	6 200
Азия и Океания	33 075
Африка	2 400

А вот как выглядит ассортиментное распределение выпускаемых полимерных материалов. На десять разновидностей крупнотоннажных пластиков приходится около 90 % всего их производства независимо от региона. Сюда относятся полиолефины, поливинилхлорид, полистирольные материалы, синтетические каучуки, карбамидные и фенолформальдегидные смолы, ненасыщенные полиэферы, полиуретаны, полиамиды и другие. Доля полиолефинов в зависимости от страны-производителя составляет от 35 до 45 % общего объема производства, от 11 до 20 % составляет доля поливинилхлорида, 9...13 % приходится на полистирольные пластики, от 2 до 7 % занимает выпуск полиамидов. Интервалом 1...4 % характеризуется выпуск эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров, полиэтилентерефталата, поликарбоната, полиацеталей.

Что же касается производства полимеров в России, то ассортиментная структура производства полимерных материалов в ней не отличается от мировой, но в них доминирует доля терморективных пластиков – аминопластов (26 %) и фенопластов (8 %).

Чем же обусловлены такие высокие темпы и масштабы производства полимерных материалов? Они обусловлены, прежде всего, тем, что замена дорогостоящих и дефицитных материалов обеспечивает огромную экономию средств за счет повышения срока эксплуатации многих машин и снижение их веса (в 3...5 раз). Благодаря применению прогрессивных методов изготовления полимерных изделий (литье под давлением, экструзия и др.) значительно повышается производительность труда. Ниже приведены примеры, подтверждающие вышесказанное.

Известно, что дренажные трубы можно делать и их делают керамическими. Себестоимость этих труб при ручной укладке в траншеи близка к себестоимости полимерных труб, изготовленных из полиэтилена и поливинилхлорида. Расчет экономического эффекта от замены керамики полимерами не стимулирует внедрение полимерных материалов. Однако различие в производительности труда при работе с керамикой и полимерными материалами огромно. В связи с дефицитом именно людских ресурсов преимущество полимерных материалов перед керамикой становится решающим фактором. Или вот еще один пример на эту тему. Все видели, как бессмысленно сжигают горы деревянных

ящиков для овощей и фруктов. Полимерный ящик из полиэтилена или полипропилена служит пять лет. Он несравненно легче, в нем лучше сохраняются фрукты.

Таким образом, решающим фактором быстрого развития производства полимерных материалов явилась их конкурентоспособность с традиционными материалами. Важно отметить, что эта конкуренция продолжается и по сей день. Она зависит, естественно, от большого числа факторов – экономических, социальных, технических, экологических и других.

В табл. 1.1 показана степень вытеснения металлов полимерными материалами в США.

Как видно из табл. 1.1, полимерные материалы применяются практически во всех отраслях материального производства, взаимозаменяемы с древесиной, керамикой, металлами, их области постоянно расширяются.

Таблица 1.1

Степень вытеснения металлов полимерными материалами в США в 1981 г.

Области применения	Степень замены, %
Трубы (ПВХ, ПЭВП, АБС-пластики)	10,0
Водопроводная арматура (полиакрилаты и др.)	32,3
Оконные рамы (ПВХ)	12,5
Автомобили (армированные пластики, АБС-пластики, ПП)	4,4
Ведро, канистры, бидоны (ПЭВП)	49,9
Бытовые электроприборы	10,0
Счетные машины	10,1

Россия отстает от США по потреблению полимерных материалов. Для того чтобы преодолеть это отставание, нужно разрабатывать новые методы проведения процесса, которые позволят строго регулировать структуру синтезируемых макромолекул и их свойства. Больших успехов следует ожидать в области создания полимерных композиционных материалов.

1.2. Краткий обзор развития промышленности полимерных материалов

Первым промышленным полимерным материалом был эбонит – продукт вулканизации натурального каучука серой. Он был получен в 1843 г. и нашел применение для протезирования, в качестве электроизоляции и материала для изготовления мелких изделий.

К 1872 г. относится начало производства целлулоида, который стали применять широко для изготовления галантереи, игрушек и неко-

торых деталей технического назначения. И в настоящее время он используется для изготовления шаров «пинг-понг». В 1887 г. был разработан способ получения галалита на основе пищевого казеина.

В начале XX в. благодаря работам Л. Бакеленда и Г. Петрова и других авторов было положено начало производства фенопластов – пластических масс на основе фенолоальдегидных смол. Позже были получены также анилино- и меламино-формальдегидные смолы. Подлинным «крестным отцом» аминопластов считают Ф. Поллака, создавшего технические методы синтеза этих смол и организовавшего заводы по их изготовлению в начале 20-х годов XX века.

В конце Первой мировой войны необходимость переработки для мирных целей значительных запасов пироксилина привела к разработке материалов, получивших название этролов (СССР) и тролитов (США). Они получили применение в технике слабых токов и при облицовке автомобильных штурвалов.

В 20-х годах XX века в связи с разработкой промышленного метода синтеза мочевины начало развиваться производство аминопластов. Красивый внешний вид этих полимерных материалов определил их применение в качестве декоративного материала и для изготовления посуды.

В 30-х годах прошедшего столетия на основе поливинилхлорида были разработаны материалы типа пластиката, которые нашли применение в качестве кабельной изоляции, для изготовления плащей, летней обуви, дамских сумок и других галантерейных изделий. В эти же годы были синтезированы органические стекла (полиакрилаты) и получены простые эфиры целлюлозы.

Почти одновременно с ПВХ начали производить полистирол. Высокие диэлектрические свойства и красивый внешний вид этого полимера обусловили его широкое применение как высококачественного диэлектрика и для изготовления изделий бытового назначения. В дальнейшем были разработаны методы получения сополимеров стирола с другими мономерами.

К 1940 г. относится начало производства полиэтилена. В первое время полимеризация этилена проводилась под высоким давлением по радикальному механизму, а в 1955 г. К. Циглером был разработан метод полимеризации мономера при низком давлении. В 1955 г. Д. Натта запатентовал метод получения полипропилена с использованием катализаторов К. Циглера.

С 1934 г. известны эпоксидные смолы, которые широко используют в качестве связующих в производстве стеклопластиков, изготовления клеев. В 40-х годах XX века возникает производство полиамидов и

кремнийорганических полимеров. Полиамиды применяются в основном для изготовления синтетических волокон и технических деталей, а силиконы – для производства теплостойких деталей, в качестве силиконовых жидкостей для гидрофобизации и смазки.

Промышленное производство полиоксиметилена начали американцы в 1956 г., назвав его дельрином.

Созданию полезных обществу материалов способствовали также «несчастные случаи». Вот один из них. Швейцарский химик К.Шонбайн однажды разбил пробирку, содержащую смесь серной и азотной кислот. В панике он схватил фартук жены и вытер лужу на полу. Затем быстро выстирал фартук и оставил его сушиться у огня. Однако вскоре на фартук попал огонь, он вспыхнул и растворился в воздухе. Жена принялась утешать Шонбайна, но он внезапно осознал суть происшедшего. Хлопок, из которого был сшит фартук, превратился в легко воспламеняемый «ружейный» порох – нитропроизводное обычной целлюлозы.

В середине XIX века бивни слонов, которые использовались для изготовления бильярдных шаров, становились редкостью. Поэтому появилась необходимость в хорошем заменителе слоновой кости. А необходимость, как известно, является матерью изобретательности. Д. Хайет из Нью-Йорка создал материал, напоминающий слоновую кость и способный формоваться под действием тепла в изделия разнообразной формы. Хайет назвал материал «целлулоид». Однако позже выяснилось, что англичанин Паркес открыл целлулоид раньше и запатентовал его в 1856 г.

Хотя целлулоид быстро завоевал широкую популярность и спрос, вскоре ему пришлось потесниться. Началась «эра» органических искусственных материалов, которые стали называться пластмассами только во второй половине XX века. Если в 1900 г. мировое производство пластмасс составило всего около 20 тыс. т, то в середине XX века ежегодно их выпуск достигал примерно 1,5 млн т. В 60-е годы производство пластмасс сделало гигантский скачок: в 1970 г. было выпущено уже 38 млн т различных пластических масс. Годовая скорость прироста производства пластмасс в 60-е годы составляла до 16 %. Если бы такой темп сохранился бы и дальше, то к концу тысячелетия в мире производилось бы ежегодно не менее 1,5 млрд т пластмасс. Однако вскоре темп выпуска полимеров снизился и к концу тысячелетия годовой объем производства полимеров составлял «всего» 120...125 млн т.

Первоначально выпуск пластмасс был сосредоточен в нескольких промышленно развитых странах: в 1950 г. около 80 % всех искусственных полимерных материалов изготавливалось всего в двух странах, в

1970 г. – в семи, однако в настоящее время география производства и объемы выпуска полимеров чрезвычайно широки.

1.3. Современные направления исследований в науке о полимерах

Сегодня химия и физика полимеров динамично развивается и в этой связи полезно познакомиться студентам с некоторыми достижениями этой науки в конце XX века и перспективными направлениями исследований полимеров в начале XXI века.

В современной науке о полимерах продолжает оставаться ключевая проблема: структура полимера и его свойство. Изучению связи технологических свойств полимерных материалов с их химическим строением, ММР, структурой и другими фундаментальными свойствами посвящена обширная периодическая и монографическая литература, которая приведена в конце книги. Связь названных свойств с основными характеристиками полимеров на качественном уровне изучена достаточно хорошо. Однако теоретические количественные соотношения, с помощью которых по параметрам химического строения, молекулярно-массовым характеристикам и другим параметрам можно было бы с достаточной для инженерной практики точностью рассчитывать технологические свойства, до сих пор отсутствуют.

Отсутствие общей количественной теории прогнозирования технологических свойств полимерных материалов отрицательно сказывается на формировании строгих и обоснованных технических требований к сырью для получения различных изделий, затрудняет математическое моделирование процессов синтеза и переработки полимерных материалов, и вынуждает, естественно, затрачивать время и средства на изучение полного комплекса технологических свойств материалов в зависимости от основных характеристик и технологических параметров переработки во всем возможном интервале их изменения. Без такой предварительной работы нельзя дать путевку в жизнь новым полимерным материалам и композициям на их основе, создать близкий к оптимальному марочный ассортимент полимерных материалов.

Синтез макромолекул и химические реакции в полимерах – традиционная область исследований в химии высокомолекулярных соединений. Так, область ионной и ионно-координационной полимеризации вошла в новый этап своего развития, когда богатейший арсенал структурных представлений и механизмов стал реально использоваться в современной макромолекулярной инженерии. Синтез полимеров со строго заданными молекулярными характеристиками, реакционноспособных и функциональных полимеров, блок- и привитых сополимеров, соеди-

няющих в себе существенно разные синтетические и природные макромолекулярные фрагменты – вот далеко не полный перечень возможностей, доступных методам ионной и ионно-координационной полимеризации и обогативших препаративную полимерную химию. Развитие этой области принципиально важно для разработки новых полимеров и их композиций, создания материалов и изделий биомедицинского назначения. К актуальным задачам здесь относят исследование механизмов действия новых катализаторов, например редкоземельных элементов.

В области поликонденсации является важной задачей поиск новых эффективных катализаторов. В этом плане интересные перспективы может открыть использование ферментативного катализа. Своего решения ждут проблемы стереоспецифической поликонденсации.

Продолжаются исследования по синтезу металлоорганических полимеров. Помимо полимеров, в которые вводили металлы в виде солей или комплексов ионного типа, все больше уделяется внимания металлоорганическим комплексам, в которых металлы связаны с органической частью макромолекул σ - и π -связями. Получаемые на этом пути полимеры могут обладать каталитическими свойствами, проводимостью и т. д.

Зарождается новая смежная с органическими и элементарными полимерами область – полимеры со связью металл–металл в основной цепи. Развивается направление, которое назвали химией самоорганизующихся систем или «надмолекулярной» химией. Типичными самоорганизующимися системами являются молекулы с мезогенными группами, либо поверхностно-активные и липидоподобные вещества. Последние образуют мицеллы, которые представляют собой высокоорганизованные надмолекулярные системы коллоидных размеров, структурно подобные биологическим мембранам. К настоящему времени синтезирован широкий круг поверхностно-активных мономеров с различной структурой гидрофильной и гидрофобной частей молекул и различной локализацией реакционноспособных групп по цепи.

К перспективным отнесены работы, направленные на развитие биотехнологических методов синтеза полимеров. Речь идет не только о таких водорастворимых полимерах, как полисахариды и полифосфаты, но и о полимерах, которые могут быть использованы в качестве конструктивных материалов, например полимеры производных β -пропиолактама.

Весьма интересную тенденцию в химии мономеров и полимеров представляет путь синтеза смешанных химических и биотехнологических функционализированных веществ. Суть заключается в том, что не-

которые стадии многоступенчатого процесса синтеза (например окисление, ацилирование и др.) осуществляют микроорганизмы или ферменты, выделяемые из них, а дальше включаются обычные каталитические процессы синтетической полимерной химии.

В общей проблеме тонкого органического синтеза заслуживает внимание использование полимерных катализаторов и реагентов, которые могли бы служить для целей органического синтеза и в гетерофазных процессах в проточном и колоночном режиме, сохраняя свою активность длительное время.

В заключение следует заметить, что серьезные химические задачи встают в связи с экологическими проблемами из-за быстро возрастающих объемов отходов полимерных материалов. Среди важнейших задач, решение которых требует серьезных усилий ученых, – микробиологический синтез полимерных материалов, комбинация обычного и микробиологического синтезов, разработка биоразлагаемых материалов на основе природных полимеров.

Интенсивно развивается область композиционных материалов с целью создания полимерных материалов с уникальным комплексом свойств для использования в экстремальных условиях, либо для нетрадиционных областей применения. Примерами таких композиционных полимерных материалов являются современные конструкционные и ударопрочные пластики.

1.4. Классификация полимерных материалов

Высокомолекулярные вещества – это соединения, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы. Подавляющую часть их составляют полимеры, макромолекулы которых состоят из большого числа одинаковых повторяющихся группировок.

Сложившаяся классификация полимеров основана на следующих признаках:

- природа атомов основной цепи и полимера в целом;
- количество и распределение повторяющихся составных звеньев;
- строение основной цепи и конфигурации повторяющегося участка цепи.

По химическому составу полимеры делятся на органические, неорганические и элементоорганические.

С точки зрения природы атомов основной цепи полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные, а с точки зрения строения основной це-

пи макромолекулы подразделяются на линейные, разветвленные и сшитые (сетчатые).

По происхождению все известные полимеры делятся на три группы:

- природные;
- искусственные;
- синтетические.

По современным научным воззрениям, сам человек, как все животные и растительные организмы, построен из макромолекул, таких как белки, ДНК и другие биополимеры. Они были синтезированы в природной лаборатории. В то же время существовали и другие природные формы полимеров, такие как древесина, целлюлоза, крахмал, натуральный каучук и другие, которые впоследствии использовались людьми для удовлетворения своих нужд. Так, им нужны были кров и одежда, и они должны были защищать себя.

Из популярных книг по археологии мы знаем, что первобытный человек широко использовал камень, дерево и кость для изготовления орудий труда и оружия. Дерево и кость – органические полимеры. Добавим сюда волокна растительного происхождения, из которых получались нити и веревки, необходимые для соединения частей орудия, смолы растительного и минерального происхождения. Все это тоже природные полимеры.

Вначале человечество вполне обходилось природными полимерами, но затем положение начало изменяться. Во-первых, развитие техники выявило потребности в материалах с новыми свойствами, т. е. таких, которых в природе не существовало. Их нужно было получать. Из природных полимеров техническую значимость имеют главным образом натуральный каучук, полиамид – белок и полиэфир – целлюлоза.

Теперь возвратимся к искусственным полимерам. Так их называют потому, что их получают путем незначительной химической модификации, которая не затрагивает главную цепь.

Синтетические полимеры – это вещества, которые получены на химических заводах из мономеров по реакциям полимеризации или поликонденсации. Это полиэтилен, полипропилен, полистиролы, полиуретаны и др.

Теперь взглянем на все те же полимеры с точки зрения их свойств, прежде всего – изменения этих свойств при нагревании. По этому признаку все полимеры делятся на два типа:

- термопластичные;
- терморезистивные.

Деление синтетических полимеров на термопласты и реактопласты обусловлено особенностями формования изделий из этих полимеров. Так, термопласты можно расплавить при нагревании, а из жидкого расплава формовать изделия: банки, бутылки, коробки или пленки и т.д. Реактопласты при давлении и при нагревании расплавляются, а затем вследствие химической реакции отверждаются путем сшивания макромолекул.

В зависимости от областей применения полимеры подразделяются на следующие группы:

- пластические массы (ПМ);
- эластомеры (каучуки);
- волокна, лакокрасочные материалы, клеи.

Пластмассами принято называть полимерные материалы, содержащие непрозрачные компоненты (наполнители, пигменты и другие). К этим компонентам мы вернемся чуть позже.

Эластомеры – это каучуки, резины. Для них характерна высокоэластичность к большим обратимым деформациям.

Волокна и нити. Разумеется это и ткани, изготовленные из этих волокон, и так называемые нетканые ткани. Это полиакрилонитрил, полиэтилентерефталат, поликапролактан, целлюлоза.

Хотя в промышленности до сих пор все полимеры делят на три группы – эластомеры, пластики и волокна – тем не менее, все они высокомолекулярные соединения и один и тот же полимер может образовывать все три типа материалов.

Клеями называют растворы, дисперсии или расплавы полимерных материалов, обладающих адгезионными свойствами. Из клеев растительного происхождения наиболее распространенными являются крахмал и продукты его переработки. Наибольшее значение из эфиров целлюлозных клеев для бытовых целей имеют клеи на основе нитроцеллюлозы.

В производстве лаков применяют алкидные ненасыщенные полиэфиры, фенолоформальдегидные смолы, полиуретановые продукты и другие.

Это далеко не полный перечень систем, разбивающих полимеры на группы, классы, типы и т. д.

1.5. Состав полимерных материалов

В чистом виде полимеры не используются для изготовления из них изделий. Как правило, в них добавляют различные ингредиенты. В табл. 1.2 приведены виды ингредиентов в смесях полимеров.

Виды ингредиентов в смесях полимеров

Вид ингредиента	Содержание, %
Наполнитель	0...95,0
Пластификатор	0...45,0
Смазка	до 2,0
Реологические добавки	до 3,0
Красители или пигменты	до 2,0
Стабилизаторы и ингибиторы	0,1...5,0
Отвердители	до 10
Антистатика	до 3,0
Антимикробные добавки	до 2,0

Получающиеся при этом композиции принято называть полимерными материалами. В качестве связующего могут использоваться олигомеры, полимеры, сополимеры.

Универсальным средством изменения свойств полимеров в требуемом направлении является введение наполнителей. Свойства изделий из наполненных композиций в значительной степени зависят от свойств и характера распределения наполнителя в полимере. Наполнители вводятся в полимерные композиции с целью улучшения многих их показателей: для увеличения механической прочности, придания специальных свойств (диэлектрических, антифрикционных и других), окрашивания, а также для снижения стоимости готовых изделий. В качестве наполнителей используются органические и неорганические вещества природного и искусственного происхождения в виде порошков, волокон, гранул и др. Это, например, древесина хвойных пород, целлюлоза, молотая кора, сажа, графит, слюда, каолин, кварц, оксиды металлов, стекловолокно. Наполнители должны обладать способностью к диспергированию в полимере с образованием однородных композиций, хорошо смачиваться раствором или расплавом полимера, сохранять свойства при хранении сырья, его переработке и при эксплуатации изделий.

Из свойств наполнителей, оказывающих наибольшее влияние на изделия из полимеров, следует выделить содержание влаги и летучих веществ, гранулометрический состав, форму и размер частиц, насыпную плотность, содержание примесей. Так, содержание влаги и летучих веществ в наполнителях изменяет технологические свойства композиций, ухудшает его сыпучесть, вызывает слеживаемость и комкование. При наличии влаги в наполнителе текучесть композиции повышается. Однако избыток влаги приводит к появлению на поверхности изделий газовых пузырей, вздутий, неровностей, к потере глянца. Для получения од-

нородных по окраске изделий из полимерных композиций необходимо контролировать наличие посторонних включений и примесей в наполнителях.

С целью повышения пластичности и эластичности в условиях эксплуатации и переработки, а также морозостойкости изделий в композиции вводят пластификаторы. Эти вещества проникают в межмолекулярные промежутки и нарушают связи между макромолекулами и тем самым повышают гибкость цепей. Пластификатор должен прочно удерживаться в полимере. Если он плохо совмещается с полимером, то пластификатор постепенно «выпотевает» и его действие со временем снижается. В качестве пластификаторов используются жирные кислоты и их соли, сложные эфиры (лауриновая кислота, стеарат цинка, дибутилфталат, дибутилсебацат) и синтетические полимеры (полиизобутилен, бутилкаучук, полиакрилаты и другие).

Выбор марки пластификатора и расчет необходимого количества его в композиции проводят в зависимости от требований, предъявляемых к пластифицированному материалу. Так, для повышения морозостойкости ПВХ следует применять пластификатор с низкой температурой замерзания и хорошей совместимостью с полимером. С увеличением количества пластификатора эластические свойства улучшаются и снижаются температурные характеристики материалов.

Для замедления процессов старения в полимеры вводят стабилизаторы. Они повышают стойкость полимера к воздействию света, тепла, кислорода воздуха и т. д. В качестве стабилизаторов полимеров получили распространение соли различных металлов (кадмия, олова, бария, кальция) и кислот (стеариновой, щавелевой и других).

Готовые изделия из полимеров часто должны быть окрашены в определенный цвет. В качестве красителей в композиции вводят неорганические нерастворимые в полимере или пластификаторе пигменты и растворимые органические красители. Нерастворимость пигментов в полимерах обуславливает их высокую миграционную устойчивость. Степень растворения органического красителя зависит от его химической природы, количества, температуры приготовления композиций и их переработки. Качество окраски композиции и изделия зависит также от дисперсности красителя. Для получения однородного окрашивания композиции необходимо использовать чистые тонкодисперсные красители (с размерами частиц до 1 мкм).

Отвердители вводят в композиции на основе реактопластов с целью создания на определенной стадии переработки поперечных связей между макромолекулами. Химическая природа отвердителя, его количество, дисперсность, растворимость в связующем влияет на время и

скорость отверждения и важные характеристики реактопластов. Для повышения эффективности действия отвердителей в композиции добавляют иногда ускорители процесса отверждения.

Смазочные вещества вводят в композиции для снижения температуры переработки их. Одновременно предотвращается прилипание композиции к металлическим поверхностям оборудования. В качестве смазок находят применение жирные кислоты, сложные эфиры и другие (стеараты кальция или цинка, парафины, силиконы).

Для повышения сопротивления полимера ионизирующему, а также космическому излучению используют антирады, в качестве которых рекомендуются ароматические углеводороды, фенолы, амины и другие вещества. Такие соединения диссипируют эти виды излучений, трансформируя их в тепло или энергию флуоресценции.

Для предотвращения электризации изделий из полимерных материалов в них вводят различные антистатические поверхностно-активные вещества, уменьшающие поверхностное электрическое сопротивление. К этим веществам относятся четвертичные аммониевые основания, амины и другие.

Антимикробные добавки вводят в полимер с целью предотвращения развития в них различных микроорганизмов. Это особенно актуально для изделий медико-биологического, пищевого назначения. В качестве таких добавок рекомендуют соединения олова, меркаптаны и другие вещества, содержание которых в полимерном материале измеряется долями процентов.

И, наконец, в полимер добавляют антипирены, препятствующие их горению. Для этих целей применяют производные фосфора, соединения сурьмы, галогенсодержащие вещества.

Таким образом, полимерные материалы являются сложными по составу и каждый компонент в них формирует то или иное требуемое качество материала и изделия, а следовательно и свойства. При создании таких композиционных материалов необходимо учитывать комплексный вклад каждого компонента, его свойства и свойства получаемого композита.

1.6. Заключение

Основой всего живого являются макромолекулы. Люди, животные и растения не могли бы существовать без структурных, транспортных и резервных макромолекул. Жизнь не воспроизводилась бы без макромолекул ДНК и РНК. Без макромолекул наш обед состоял бы только из воды, овощей и фруктов. Мы были бы лишены крыши над головой, так

как древесина, да и многие камни состоят из макромолекул. Без макромолекул у нас не было бы одежды, так как все волокна состоят из них.

Автомобили не могли бы двигаться, потому что шины имеют в основе макромолекулы. Без макромолекул не было бы ни фотопленки, ни электроники. Без преувеличения можно считать, что полимерное состояние – одна из основных форм существования материи во Вселенной.

Техника в наши дни развивается стремительными темпами и ставит перед химиками-полимерщиками все новые и новые задачи. Для них остается широчайшее поле деятельности. На этом поле есть место и Вам, студентам специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

Глава 2. Структура производства полимерных материалов и основные задачи в области их разработки

Промышленное производство синтетических полимерных материалов было организовано в конце XIX века. С этого момента оно стало стремительно развиваться и в последней четверти XX века оно заняло достойное место среди производств таких традиционных материалов, как цемент, металлы, керамика, бумага и др. Колоссальный рост производства синтетических материалов сопровождался непрерывным изменением структуры производства, методов, технологии, ассортимента материалов и изделий из них. Это было вызвано наличием сырьевой базы для полимеров. Так, до начала Второй мировой войны основное сырье для производства полимеров поставляла каменноугольная промышленность. Затем на 1-е место выдвинулась нефтехимия. Это обусловило особенно резкий скачок производства полимерных материалов в 60-е годы XX века. Именно в 60-е годы XX века стабилизировалась основная структура производства и потребления синтетических полимерных материалов, в которой выделяют три группы. В первую группу относят крупнотоннажные материалы, объем которых превышает миллион тонн в год. Это полиолефины, ПВХ, ПС, синтетические каучуки на основе бутадиена и изопрена. В группу среднетоннажных полимерных материалов обычно включают реактопласты, такие как карбамидные и фенолоформальдегидные смолы, ненасыщенные полиэферы, полиуретаны и др. полимеры. В особую группу выделяют конструкционные пластики (полиамиды, поликарбонат, полиформальдегид), каучуки специального назначения, волокнообразующие полимеры (поликапроамид, полиэтилентерефталат, полиакрилонитрил), термостойкие полимеры и т. д. Ниже рассмотрим кратко некоторые из них.

2.1. Структура производства полимерных материалов

Из крупнотоннажных полимерных материалов лидирующее место

занимают полиолефины: полиэтилен, полипропилен и другие.

Полиэтилен полимеризуется по радикальному и ионно-координационному механизмам:



В промышленности получают полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) с молекулярной массой 30...500 тысяч и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) с молекулярной массой 70...350 тысяч.

Главная особенность молекулярной структуры ПЭНП, получаемого полимеризацией этилена под высоким давлением, его разветвленность строения. Так, количество ответвлений от основной цепи составляет до 30...40 на тысячу углеродных атомов цепи. Это является причиной, затрудняющей образование надмолекулярной структуры. Вследствие этого в ПЭНП образуется аморфно-кристаллическая структура и уменьшается плотность полимера. Содержание аморфной фазы может достигать 60...70 %, и это обстоятельство определяет основные физические свойства материала на его основе.

ПЭНП имеет невысокую температуру плавления $\approx 110^\circ\text{C}$. Этот полимер перерабатывается в изделия всеми известными способами. Экструзия является основным методом переработки ПЭНП, из-за низкой прочности и жесткости этот материал практически не перерабатывают под давлением, термоформованием и другими методами.

ПЭВП синтезируют полимеризацией этилена с использованием катализаторов Циглера при давлениях порядка 0,3...0,4 МПа, а также газофазным методом при среднем давлении. Полиэтилен имеет линейную структуру макромолекул. Ответвления от основной цепи имеются, их количество составляет до 4-х на тысячу углеродных атомов. Содержание кристаллической фазы в ПЭВП достигает 80 %, она имеет развитую морфологию, включая фибриллы, ламели, сферолиты. Наличие большой кристалличности в этом полимере приводит к возрастанию деформационно-прочностных свойств, увеличению температуры кристаллизации, модуля упругости и твердости.

Введение в ПЭВП армирующих волокнистых наполнителей позволяет получать полимерный материал, из которого изготавливают элементы емкостей и оболочек, а также изделий ответственного назначения. ПЭВП перерабатывают всеми известными техническими способами.

Третий крупнотоннажный полиолефин – полипропилен (ПП). Своим рождением он обязан Дж. Натта, который первый применил при полимеризации пропилена катализаторы К. Циглера. ПП имеет молекулярную массу порядка 60...200 тысяч, плотность его 900...910 кг/м³. Этот полимер содержит 73...75 % кристаллической фазы. Твердость по Бриннелю 60...65 МПа, морозостойкость минус 10 °С, удельная теплоемкость 1,9...2,1 кДж/(кг·К).

Полипропилен отличается значительной прочностью при растяжении, твердостью и жесткостью, высокой ударной вязкостью. Он является более жестким полимером, чем полиэтилен. Полипропилен применяется в самых разнообразных областях техники. Его широко используют в электротехнической и электромашиностроительной промышленности, для изготовления труб, пленки, а также для производства синтетического волокна. Из волокна ПП изготавливают канаты.

К полистирольным пластикам относят материалы, содержащие более 50 % звеньев стирола. Это, прежде всего, так называемые ударопрочные пластики – ударопрочный полистирол (УПС) и АБС-пластики, содержащие звенья стирола, акрилонитрила и бутадиена.

В настоящее время доля самого полистирола в выпуске полистирольных пластиков составляет не более 20 %. Основные области применения этих пластиков – конструкционные детали и изделия, включая детали холодильников, корпуса радиоаппаратуры, упаковку, тару, посуду и т. п. Особое значение приобрел пенополистирол в качестве теплоизолирующего материала.

Полистирол – аморфный полимер, образование кристаллической структуры затруднено из-за наличия в его макромолекулах объемных

бензольных колец, а также вследствие разветвленности макромолекул. Он обладает более высокими по сравнению с ПЭНП и ПЭВП прочностными свойствами. Полимер не токсичен, прозрачен, имеет высокие диэлектрические свойства.

Ударопрочный полистирол получают привитой сополимеризацией стирола к полибутадиеновым или бутадиен-стирольным каучукам. Структура УПС представляет собой трехфазную систему, состоящую из полистирола, гель-фракции привитого сополимера и каучука с привитым стиролом. В промышленности налажено производство АБС-пластиков на основе акрилонитрила, бутадиена и стирола. Такой пластик имеет повышенную твердость и ударную вязкость по сравнению с УПС и полистиролом, а также высокие физико-механические и теплофизические показатели свойств.

По объему выпуска поливинилхлорид (ПВХ) занимает второе место в мире после ПЭНП. Основным преимуществом ПВХ перед полиолефинами является его негорючесть (он содержит 56,8 % хлора). ПВХ получают полимеризацией винилхлорида в блоке, суспензии и эмульсии. Его молекулярная масса составляет 40...150 тысяч. Это аморфный термопласт. Выше 135 °С в нем начинаются процессы деструкции, которые сопровождаются отщеплением атомарного хлора с последующим образованием HCl. Разложение ПВХ сопровождается изменением его цвета от «слоновой кости» до вишнево-коричневого. Для предотвращения этого явления в ПВХ вводят комплекс стабилизаторов (оксиды свинца, фосфиды, соли жирных кислот, производные мочевины). В промышленности выпускают продукт в виде винипласта и пластика.

Винипласт содержит стабилизаторы и смазывающие добавки. Он обладает высокими физическими свойствами, что делает его конструкционным материалом. Благодаря именно этим свойствам он широко применяется в машиностроении и в строительстве. Винипласт имеет хорошую светостойкость, сваривается и клеивается. Нетоксичность ПВХ до 80 °С позволяет применять его в пищевой промышленности и в медицине.

Другим весьма важным техническим продуктом ПВХ является пластикат. Это ПВХ, содержащий до 50 % пластификатора (фталаты и себацинаты высших спиртов и др.). Из него изготавливают пленку, искусственную кожу, линолеум, клеенку и другие. Пластикаты морозостойки до минус 50 °С.

Полиформальдегид получают полимеризацией формальдегида или триоксана в растворе, расплаве и суспензии. При этом образуется кристаллизующийся полимер с молекулярной массой 30...50 тысяч.

Степень кристалличности более 30 %, плотность – 1410...1430 кг/м³. Недостатком полиформальдегида является низкая термостабильность. Процесс деструкции начинается уже при 100 °С. Для повышения термостабильности формальдегид полимеризуют с диоксаланом, получая при этом сополимер марки СФД, а также триоксан с диоксаланом, получая сополимер марки СТД.

Благодаря высоким физико-механическим показателям, малой усадке и хорошим антифрикционным свойствам полиформальдегид и сополимеры широко применяются в качестве конструкционных пластиков и для изготовления деталей передач (зубчатые колеса, кулачки, подшипники). Полимер перерабатывают главным образом литьем под давлением.

Полиметилметакрилат – атактический термопластичный полимер с молекулярной массой до 50 тысяч и значительной разветвленностью. В твердом состоянии имеет высокую прозрачность. Выпускается в виде гранул, порошка, листов, пленок. Используется в пищевой промышленности, в медицине и биотехнологии. Перерабатывается литьем под давлением, экструзией, формованием, хорошо склеивается. Полимер хорошо растворим в хлорированных и ароматических углеводородах, кетонах, сложных эфирах.

Полиамиды известны двух типов: синтетические и природные. Как первые, так и вторые содержат амидную группу –СО–NH₂ или –СО–NH–. Из синтетических полиамидов практическое значение имеют алифатические и ароматические соединения.

Алифатические полиамиды являются гибкоцепными, кристаллическими термопластами, содержащими 40...70 % кристаллической фазы. Молекулярная масса колеблется в пределах 8...40 тысяч, плотность 1010...1140 кг/м³, $t_{пл} = 210...260$ °С.

Ароматические полиамиды отличаются высокой теплостойкостью, твердостью и являются идеальным материалом триботехнического назначения. Их недостатки – технологические сложности переработки в изделия из расплава. Перерабатываются материалы под давлением, экструзией, прессованием.

К сложным полиэфирам относят полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и поликарбонат (ПК). ПЭТФ (*лавсан*) с молекулярной массой порядка 15...40 тысяч получают из диметилтерефталата и этиленгликоля. При быстром охлаждении ПЭТФ аморфен и прозрачен, при медленном – кристаллический до 50 %, имеет плотность 1380...1400 кг/м³, $t_{пл} = 265$ °С. Поликарбонат (*дифлон*) получают на основе бисфенолов (диоксифени-

лалканов). Молекулярная масса 28...200 тысяч. Это твердый термопластичный и прозрачный полимер с $t_{пл} = 220...230$ °С.

ПЭТФ и ПК имеют высокие термомодеформационные свойства, высокую прочность, химически стойки. Их используют для производства медицинских и биотехнологических изделий многократного пользования. Полимеры перерабатываются литьем под давлением, экструзией, формованием.

Ненасыщенные полиэфирные смолы (полиэфиракрилаты, полималеинаты и полифурматы) используют в качестве связующих для армированных композиционных материалов. Их молекулярная масса равна 300...5000.

Эпоксидные олигомеры содержат на концах своих макромолекул две или более эпоксидных или глицидилловых групп. В зависимости от молекулярной массы олигомеры при 20 °С могут быть жидкими, вязкими или твердыми. Условия отверждения позволяют регулировать физическую структуру и свойства реактопластов. Они могут модифицироваться другими олигомерами, а также эластомерами и полимерами, отверждаться при нагревании, а также на холоде. Без наполнителей эпоксидные смолы используются главным образом в качестве клеев.

Фенопласты – это композиционные пластики на основе фенолформальдегидных смол, которые в неотвержденном состоянии в зависимости от химических особенностей подразделяются на термопластичные (новолачные) и терморезистивные (резольные) олигомеры. Они перерабатываются прессованием, отдельные марки – литьем под давлением.

2.2. Пути развития полимерных производств

По большинству полимерных материалов в России имеется дефицит. Естественно, что в этом случае страна терпит ущерб. Дефицит покрывается или традиционными материалами (металлы, керамика, древесина), или менее эффективными полимерами, или просто приводит к сокращению производства полимерных материалов. Например, запаздывание в развитии производства труб из термопластов (ПЭ, ПВХ) привело к огромным перерасходам металла и отставанию в мелиорации, где использовали устаревшую технологию. Поскольку нехватка синтетических полимеров приводит к снижению эффективности хозяйства страны, то первоочередной задачей является ускоренный рост производства современных полимерных материалов. Вот некоторые пути ее решения:

- разработка и создание новых производств за счет собственных ресурсов и имеющегося научного потенциала;

- использование возможностей интенсификации, модернизации, реконструкции существующих производств;
- кооперация в разработке и создании новых производств с развитыми странами мира;
- закупка лицензии и оборудования для создания и модернизации производств.

В бывшем СССР первый путь развития, называемый автономным, был единственно возможным на длинном отрезке времени его развития. Однако при сложившемся мировом разделении труда невозможно все направления научно-технического развития поддерживать своими силами на высоком уровне. В этой связи целесообразно использовать и другие пути решения вышеуказанной задачи. Так, второй путь предусматривает обновление морально устаревших процессов и производств. Недостатки этого пути связаны со сложностью проектирования, строительства и производства монтажных работ на заселенной территории, необходимостью остановки действующего производства.

Кооперация в разработке и строительстве предприятий со странами Европы и Азии – перспективный путь в стратегии развития производств полимерных материалов. Иностранные фирмы заинтересованы в поставках в Россию технологии и оборудования и в поставках совместно разработанной технологии в «третьи страны». А вот возможности сотрудничества, включая разработку отечественной технологии и «ноу-хау», базирующихся на использовании импортного оборудования, с последующей продажей комплектной технологии и оборудования в «третьи страны», пока используется весьма слабо.

Обмен лицензиями и технологией широко практикуется в связи с ускорением научно-технического прогресса и сопутствующего ему информационного взрыва. Следует иметь в виду, что покупка технологии выгоднее, чем самостоятельное ее воспроизводство. К тому же при закупке технологии появляется возможность скачкообразно обогатиться новой технической информацией и максимально использовать получаемые при этом преимущества, как на внутреннем, так и на внешнем рынке.

Уместно заметить, что в любом случае далеко не безразлично, что закупается: лицензии на технологию вместе с комплектным оборудованием, только оборудование под разработанную отечественную технологию или отдельные виды оборудования для комплектации. Как считают эксперты, наиболее выгодными и целесообразными являются закупки второго и третьего типа.

Таким образом, необходимо максимально сосредоточить усилия на разработках новой технологии. Это позволит отказаться в значитель-

ной мере от закупок импортной технологии и, наоборот, увеличить продажу лицензий и «ноу-хау» на отечественные разработки. Так, в бывшем СССР была разработана технология получения поликарбоната и лицензия на нее была продана Италии и Индии, что свидетельствует о высоком уровне разработки.

2.3. Задачи в области разработки технологии полимерных материалов

Основными в современной технологии синтеза полимерных материалов являются нижеследующие задачи.

1. Разработка новых полимеров и композиционных материалов:
 - исследование состава, структуры, свойств новых полимерных материалов;
 - исследование технологических свойств и областей применения новых материалов;
 - исследование поведения новых материалов при эксплуатации.
2. Разработка технологических процессов производства существующих полимерных материалов:
 - переход от периодических процессов к непрерывным;
 - изменение фазового состояния реагентов и механизма синтеза;
 - изменение способов обработки и переработки продуктов.
3. Разработка технологических процессов производства новых полимерных материалов:
 - модификация существующей технологии для производства новых полимерных материалов;
 - создание новой технологии синтеза новых материалов.
4. Усовершенствование существующих технологических процессов:
 - повышение производительности путем модернизации оборудования и интенсификации процесса;
 - улучшение (модификация) качества продукции;
 - снижение затрат на выпуск продукции и утилизацию отходов.
5. Разработка отдельных элементов технологических процессов:
 - разработка методов аналитического контроля;
 - разработка аппаратного оформления процесса;
 - разработка методов автоматического регулирования и управления;

- разработка принципиально новых аппаратурных решений технологии синтеза и переработки полимерных материалов.

Ниже кратко рассмотрим эти задачи.

Разработка новых полимеров и композиционных материалов

Ключевой проблемой современной химической технологии получения полимерных материалов продолжает оставаться проблема «структура – свойство». Она составляет предмет исследования ряда частично перекрывающихся научных дисциплин – физики полимеров, механики полимеров, реологии полимеров, полимерного материаловедения и других. Несмотря на крупные достижения в области теории строения высокомолекулярных соединений, большинство технических достижений по созданию новых полимеров и композиционных материалов базируется на экспериментальных исследованиях. Особенно это относится к многообразным композиционным материалам, компоненты которых часто подбираются на основании самых общих рассуждений.

Исследованиями технологических свойств или перерабатываемости, также как и поисками областей применения новых полимерных материалов, занимаются с давних пор. В ходе этих исследований оценивается комплекс реологических, физико-химических, механических свойств, возможность переработки на стандартном и нестандартном оборудовании. Сами эти исследования увязывают с условиями синтеза полимерных материалов. Используя обратную связь и своевременно корректируя условия синтеза на основании данных о перерабатываемости, можно довести разработку нового материала до успешного конца и, наоборот, если эта стадия исследования проводится отдельно, самостоятельно, то очень велика вероятность неудачи. Неправильный выбор методики оценки технологических свойств или неправильно выбранные ориентиры для сравнения могут свести на нет весьма перспективные разработки.

Задача материаловедения заключается в исследовании поведения новых полимерных материалов при эксплуатации в различных условиях: в тропиках или в Антарктиде анализ полученных данных позволяет уточнить области применения, сроки использования, необходимость стабилизации и модернизации и т. п.

Разработка новых технологических процессов производства существующих полимерных материалов

Многостадийность и сложность аппаратурного оформления большинства технологических процессов и быстрое развитие науки о

полимерах создают предпосылки для непрерывного совершенствования технологии. Типичными целями при разработке новых технологических процессов синтеза известных полимеров являются повышение эффективности производства и преодоление существующих патентных ограничений, улучшение качества полимерных материалов, интенсификация процесса.

Из путей интенсификации технологических процессов следует указать переход от периодических процессов к непрерывным.

Изменение фазового состояния реагентов и механизма синтеза создает широкие возможности для интенсификации процесса за счет более высоких локальных концентраций реагирующих веществ и применения более активных и эффективных иницирующих и каталитических систем.

Новые способы переработки известных полимеров направлены на повышение эффективности самого процесса переработки (увеличение производительности, повышение качества изделий), создание новых типовых материалов, экономию сырья и т. п.

Разработка технологических процессов производства новых полимерных материалов

При разработке новых полимерных материалов обычно стремятся использовать уже имеющуюся технологию или хотя бы часть уже известных элементов полимеризационного процесса. Это экономит время разработки и средства. Очень показателен в этом отношении следующий пример. Ударопрочные смеси полистирола с каучуком получали смешением на вальцах или в смесителях тяжелого типа еще до Второй мировой войны. В середине 50-х годов в США появились патенты по привитой сополимеризации стирола на растворенный в нем каучук. Однако эти процессы получения ударопрочного полистирола были очень дорогими и сложными. И только после того как стало ясно, что для синтеза УПС можно, с небольшими изменениями, использовать существовавшие, хорошо отработанные технологические процессы непрерывной блочной и суспензионной полимеризации, началось бурное развитие нового производства, превратившегося в крупнотоннажное.

Усовершенствование существующих полимеризационных процессов

Полимерная отрасль промышленности представляет собой совокупность действующих и строящихся предприятий, причем среди первых можно всегда выделить производства морально устаревшие, несо-

вершенные, находящиеся в стадии освоения. Все производства нуждаются в постепенном обновлении технологии, часто потребность в таком обновлении опережает темпы износа основного оборудования.

Усовершенствование полимеризационных процессов бывает направлено, прежде всего, на повышение производительности и снижение производственных затрат. Повышения производительности технологической линии можно достигнуть двумя путями:

- модернизацией оборудования;
- ускорением собственно полимеризационного процесса за счет повышения концентраций реагирующих мономеров, повышения температуры реакции, использования более активных катализаторов или инициаторов и т. п.

В целом возможен комбинированный подход, предполагающий одновременно оба пути.

Модификация полимерных материалов с целью придания им новых специальных характеристик, или изменение баланса свойств, может осуществляться разными приемами, как на стадии синтеза, так и на любой последующей стадии обработки или переработки материала. Особенно большие возможности имеются в том случае, когда на основе базового полимера готовятся разнообразные композиции, содержащие наполнители, модификаторы, пластификаторы и т. п.

Резко возросшие во всем мире за последние годы требования к охране окружающей среды и экономии электроэнергии остро поставили очень важный для химической промышленности вопрос об утилизации химических отходов. При этом изменились представления об экономичности тех или иных решений. Например, сжигание отходов еще совсем недавно считалось чуть ли не наиболее приемлемым выходом из положения и проектировщики обычно закладывали в проекты установки для сжигания отходов. Однако если учесть, что на сжигание нужно расходовать энергию, и вместо жидких или твердых отходов появляются нежелательные продукты сгорания, то этот способ явно малоэффективен.

Разработка отдельных стадий технологических процессов

Разработка аналитического контроля полимеризационного процесса является ключевой задачей. От степени его информативности зависит уровень управления технологического процесса. Кроме того, информативность аналитического контроля во многом определяет качество и объем лабораторных и опытных работ, предшествующих созданию процесса. Для постадийного контроля технологического процесса нуж-

ны экспресс-методы, в противном случае результаты анализа нельзя будет своевременно использовать для регулирования технологического процесса.

При синтезе полимеров для его характеристики приходится использовать большое количество методов оценки структуры, состава, неоднородностей различного состава, остатки мономера, ММР, показатель текучести расплава полимеров для оценки реологических свойств.

В комплексной программе разработки технологии синтеза полимерного материала ведущее место отводится разработке ее аппаратурного оформления. Практически любой существующий процесс получения полимерного материала представляет собой комбинацию стандартных и нестандартных, т. е. специально сконструированных, аппаратов. Использование нестандартного оборудования допускается только в исключительных случаях. Так, нестандартное оборудование нужно тогда, когда стандартное не удовлетворяет требованиям, сформулированным при разработке процесса.

2.4. Заключение

По выпуску полимерных материалов Россия значительно отстает от развитых стран мира. Это приводит к снижению эффективности хозяйства страны в целом. В этой связи стратегия управления ускорением научно-технического прогресса состоит в том, чтобы быстро и целеустремленно вести научные исследования, проектные и конструкторские разработки, которые обеспечат создание и освоение принципиально новых технологий и оборудования по выработке полимерных материалов разного назначения. Есть и другие пути решения этой важной задачи, о чем речь шла в разделе 2.2.

Глава 3. Этапы разработки и создание промышленного процесса синтеза полимеров

Идея получения нового полимерного материала или создание нового метода его получения может возникнуть в результате поисковых работ, после анализа научной и патентной литературы. Часто поиск нового полимерного материала диктуется требованием потребителей, применяющих эти материалы в технике. При этом всякая идея, для того, чтобы быть воплощенной в объект хозяйственной деятельности, проходит ряд этапов, причем путь от колбы исследователя до промышленного реактора занимает 12...15 лет.

Известные эмпирические методы, на основе которых были разработаны все современные технологические процессы производства полимерных материалов, включают три стадии:

- лабораторные технологические исследования и фундаментальные исследования;
- опыты на различных пилотных установках;
- проектирование, а затем пуск и освоение промышленного процесса.

Для того чтобы подробно разобраться в существе вопросов, совокупность которых определяет содержание технологического процесса синтеза полимерного материала, рассмотрим путь его разработки и создания.

3.1. Методология разработки технологического процесса синтеза полимерного материала

Методология создания технологического процесса производства полимерного материала включает последовательное выполнение работ специалистов на разных этапах (рис. 3.1). В указанную последовательность вписываются этапы создания опытных партий полимера, их испытаний и оценки у потребителей, разработка методик анализа, конструирование и испытание аппаратов, технологические расчеты, математическое моделирование, экономический анализ, охрана окружающей среды и т. п.

Предполагаемый объем лабораторных, опытных, конструкторских и проектных работ весьма широк. Объем исследований на каждой стадии может быть весьма различным в зависимости от множества конкретных факторов.

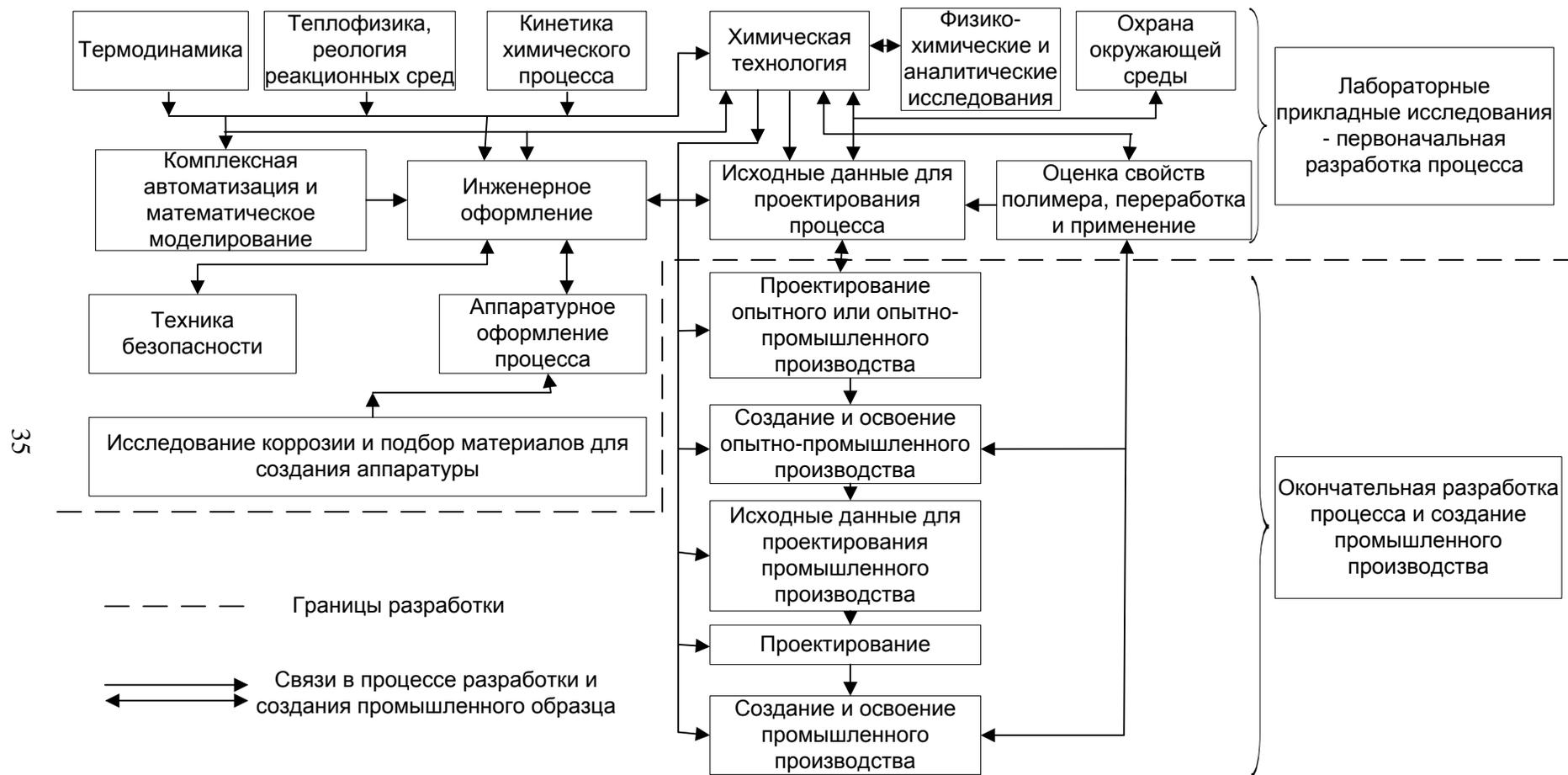


Рис. 3.1. Принципиальная схема разработки и создания промышленного процесса производства полимеров

Например, цель лабораторных исследований заключается в том, чтобы сначала получить образцы полимерного материала для первичного исследования его свойств. Если такие исследования дали положительный результат, то проводятся более систематические исследования в лабораторном масштабе с целью определения условий проведения процесса синтеза. Фактически это и есть исследование кинетики полимеризации, хотя полная обработка экспериментальных данных проводится не всегда. Именно на этой стадии возникают следующие вопросы

- В каком объеме нужно проводить лабораторные исследования?
- Достаточно ли формально-кинетического анализа данных или необходимо изучение детального механизма?

Для проведения комплексной технологической разработки промышленного процесса полимеризации создается коллектив ученых, технологов, конструкторов, проектировщиков и других узких специалистов.

3.2. Виды исследований в разработке технологического процесса производства полимерного материала

Технологический процесс синтеза полимерных материалов базируется на прикладных и фундаментальных исследованиях. Различия между ними не всегда отчетливы. В этой связи целесообразно подробнее рассмотреть отличия технологических исследований от других видов научно-исследовательских работ, в частности от фундаментальных и поисковых работ, чтобы лучше выявить их характерные особенности.

Технологическими принято считать исследования, которые непосредственно направлены на решение конкретных технических задач, связанных с созданием или усовершенствованием производства полимерных материалов. Кстати, результаты таких исследований после их успешного завершения непосредственно используют в технологической практике, а именно: при составлении рабочих регламентов, технических заданий, в качестве исходных данных для проектирования опытных установок, различных методик и т.п.

Существенными признаками технологических исследований являются:

- работа нацелена на решение совершенно конкретных технических вопросов, связанных с конкретным технологическим процессом или полимерным материалом;
- в большинстве случаев это экспериментальная работа;

- работа может быть направлена на воспроизведение уже известной, но не полной или недостаточно проверенной информации.

Наличие теоретических расчетов желательно, но не обязательно. Детальный механизм полимеризации обычно не исследуется, так как это занимает очень много времени. Наличие в работе предмета заявки на изобретение является всегда желательным, а часто и необходимым требованием при разработке процесса или полимерного материала.

Что отличает фундаментальные исследования от технологических? С этой целью необходимо ознакомиться с характерными признаками первых исследований. Так, характерными признаками фундаментальных исследований является широта, логическая завершенность, теоретическое обоснование, методологическая строгость и часто невозможность непосредственного использования в технологической практике без дополнительной проработки каких-то вопросов.

Существенными признаками фундаментальных исследований являются направленность работы на получение новых научных знаний о процессе, эти знания касаются ряда конкретных систем, например полимерных структур, механизмов синтеза и т. п. Помимо экспериментального материала работа содержит обязательно теоретические положения, объясняющие расхождение теоретических и экспериментальных данных. Объектом исследования часто (но не обязательно) являются модельные соединения. Работа носит чисто теоретический характер, т. е. включает новые методы расчета и не содержит экспериментального подтверждения. И наконец, результаты работы могут иметь, но могут и не иметь непосредственного практического применения и соответственно могут быть и не быть предметом авторской заявки (патента) на изобретение.

Итак, из приведенного сопоставления видов исследования следует, что фундаментальные и технологические исследования значительно различаются по глубине проработки и широте охвата проблемы, по престижности и т. п. Эти два типа научно-исследовательских работ направлены, прежде всего, на достижение различных целей и поэтому в них используется различная методология. К тому же критерии оценки технологических и фундаментальных свойств исследований различаются, однако никто не станет возражать против того, чтобы технологическое исследование было выполнено на высоком научном уровне.

Следует отметить, что в последние годы получила развитие еще одна форма исследований, получившая название «научные основы технологии». Однако разработка научных основ не есть в полном смысле технологическое исследование, так как на его основе нельзя непосредственно разработать техническую документацию, необходимую для осуществления промышленного синтеза полимерного материала. Обычно в таких исследованиях развивают ценные для технологии идеи и подходы. Часто после дополнительной проработки и проверки на опытных установках эти идеи удается реализовать в промышленном масштабе, добиваясь при этом значительно эффекта. Работы именно этого типа получили наибольшее развитие в академических институтах РАН и в высшей школе. Таким образом, они занимают промежуточное место между фундаментальными исследованиями и технологическими разработками. Обычно исследования этого типа проводят с использованием реальных технических продуктов, в условиях, приближенных к производственным. В этих работах под технологический процесс стараются подвести солидную теоретическую базу, исходя из логически обоснованного предположения, что в этом случае будут вскрыты новые резервы оптимизации. Например, после того как был разработан метод определения ММР полимеров и в фундаментальных исследованиях было установлено, что параметры ММР можно использовать для анализа механизма их синтеза, анализ ММР приобрел универсальный характер. Он затем лег в основу множества исследований по созданию научных основ технологии. С его помощью удалось оптимизировать многие существующие технологические процессы синтеза полимеров и значительно оптимизировать показатели качества многих полимерных материалов.

3.3. Технологические исследования

Технологические исследования начинаются со сбора и анализа информации, поисковых работ, и только после завершения подготовительного этапа можно приступить к планированию собственно технологической разработки процесса. Содержание технологических исследований зависит от конкретной цели этих работ, объема информации, которую нужно получить, требований к технической документации, которая должна быть разработана. Необходимая техническая документация регламентируется ГОСТ «Разработка и постановка продукции на производство». Объем данных, необходимых для проектирования промышленного производства, определяется приказами министерств, которые разработали проектные институты.

По степени сложности все технологические разработки можно разделить на две группы:

- относительно простые разработки, которые может самостоятельно выполнить небольшая исследовательская группа;
- сложные комплексные разработки, в которых необходимо участие больших исследовательских коллективов и соисполнителей.

Примерами разработок первого типа являются следующие:

- модификация свойств выпускаемых полимерных материалов;
- разработка композиций по техническим заданиям заказчика;
- незначительные усовершенствования действующих полимерных производств.

Ко второй группе относятся: разработка новой технологии или принципиально новых полимерных материалов, полная реконструкция производства полимерных материалов.

Поисковые исследования

Одной из форм технологических исследований являются поисковые разработки. Именно с них начинается любая разработка нового технологического процесса и новых полимерных материалов. Поисковыми работами называют исследования, направленные на поиски вариантов осуществления конкретных процессов, определяемых сформулированным техническим заданием. В целом для поисковых работ характерен исключительно низкий коэффициент полезного действия, так как большая часть таких работ заканчивается полной неудачей. Тем не менее, поисковые исследования начинаются с анализа литературы и составления критического обзора по теме. Необходимую информацию можно получить из следующих источников: научных монографий, периодической литературы, патентной литературы, диссертаций, научно-популярных изданий, технических бюллетеней и других. Критический анализ информации позволяет наметить ряд путей к решению поставленной задачи. Однако прежде чем приступить к исследованию в лаборатории, специалисты разрабатывают схему логически возможных вариантов синтеза полимеров, включая уже описанные в литературе. Обычно для выбора наилучшего варианта проводится экспертная оценка группой ведущих специалистов, которые в своей работе руководствуются технологическими, экономическими и другими критериями. Например, в слу-

чае жидкофазного или газофазного полимеризационного процесса большинство исследователей выскажутся за первый вариант, так как он проще в реализации. А если газофазный вариант имеет явное преимущество, то разработчики окажутся перед сложной дилеммой. Почему? Для успешной разработки принципиально новой технологии потребуется изучение теории газофазного процесса, поиск консультантов, что удлинит процесс разработки и создания технологического процесса. Поисковые исследования в сочетании с анализом литературных данных и привлечением результатов фундаментальных работ создают основу для детального планирования технологических разработок в лаборатории.

Содержание лабораторных технологических исследований

Перед технологами, приступающими к разработке полимерного процесса, стоит задача использовать технологически приемлемые материалы и методы их очистки и контроля. Поэтому важной стадией в процессе синтеза полимерных материалов является подготовка сырья. Стадию подготовки сырья можно считать технологически отработанной в лаборатории, если:

- отработаны режимы синтеза в технических растворителях;
- разработаны технически и экономически обоснованные методы очистки реагентов и условия их хранения;
- разработаны методы аналитического контроля исходного сырья, установлены допустимые концентрации примесей, выявлено воздействие этих примесей в различных концентрациях на процесс синтеза;
- достигнуты статистически воспроизводимые результаты по скорости реакции, выходу продукта, содержанию в нем примесей, по его качественным показателям на укрупненной лабораторной установке;
- установлены количественные критерии активности и эффективности катализатора или инициатора;
- определено содержание примесей в реакционной среде и в продукте после завершения процесса синтеза и отработаны методы выделения и очистки продукта;
- разработаны методы регенерации непрореагировавшего мономера, растворителя, способы утилизации побочных продуктов;
- определены материальные балансы всех стадий;

- отработаны способы обработки полимера;
- определены требования по технике безопасности и пожароопасности для всех реагентов и продуктов.

Одной из наиболее важных стадий технологической разработки процесса синтеза полимера является создание адекватного аналитического контроля процесса и получаемого полимерного материала. Требования к постадийному аналитическому контролю весьма специфичны. Обычно большинство аналитических методов, используемых в лабораторной практике, оказывается малопригодными для контроля технологического процесса. Методы постадийного контроля должны быть быстрыми, иначе по результатам анализа невозможно будет оперативно влиять на течение технологического процесса. Они должны быть достаточно простыми для того, чтобы их смогли самостоятельно выполнить лаборанты. Особенно важны автоматизированные методы контроля, например включение в технологическую нитку хроматографа для контроля мономера по ходу реакции. Разработка экспресс-методов контроля – это весьма важная задача при проведении технологических разработок.

Целью лабораторного эксперимента является отработка оптимальных условий синтеза полимера. Внимание исследователей нацелено при этом прежде всего на определение скорости процесса, выход полимера, молекулярную характеристику продукта, условия выделения и обработки полимера. Для получения данных по трем первым параметрам необходимо провести кинетические исследования. Однако в данном случае эти исследования существенно отличаются от таковых, проводимых с целью определения значений кинетических констант и механизмов полимеризации.

При лабораторных исследованиях следует уделять должное внимание воспроизводимости результатов. Для молекулярной характеристики полимера допустимы отклонения показателей в пределах 10 %. Чем меньше разброс значений показателей, тем стабильнее процесс и больше уверенности в его воспроизведении при масштабировании.

Уместно напомнить о том, что в объем необходимых лабораторных исследований входит определение материального баланса процесса, теплового баланса, а также технологических характеристик полимера.

Исследования свойств полимерных материалов включаются в планы лабораторных исследований. Существующие ГОСТированные испытания физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов требуют их значительных количеств.

Обычно такое количество полимера можно получить только с опытной установки при хорошо отлаженном режиме синтеза.

Успешно выполненная технологическая разработка процесса синтеза полимера заканчивается выдачей отчетов по всем ее разделам. Затем эти отчеты используют при создании опытных установок, о чем речь пойдет в другом разделе.

3.4. Фундаментальные исследования

При исследовании процессов синтеза полимерных материалов нужно получить ответы на следующие вопросы:

- какие превращения следует ожидать?
- как быстро они будут происходить?
- каков должен быть оптимальный объем реактора?

Первый вопрос касается термодинамики, второй – скорости реакций полимеризации или поликонденсации, т. е. кинетических закономерностей процесса, и третий вопрос касается теории химических реакторов и их оптимизации.

Термодинамические расчеты

Термодинамика дает информацию по трем важным вопросам, что позволяет определить:

- тепловой эффект полимеризации;
- максимально возможную степень превращения реагирующих веществ;
- предельную температуру реакции полимеризации.

При лабораторных технологических исследованиях обязательно проводят материальный и тепловой балансы стадии полимеризации. При расчете теплового баланса необходимо знать величины энтальпии полимеризации (ΔH), конверсию мономера (x_M) и количество поступающего в реактор мономера (G). Тепловой эффект полимеризации (Q_p) подсчитывают по формуле

$$Q_p = G \cdot \Delta H \cdot x_M.$$

В настоящее время величины энтальпии полимеризации могут быть определены либо экспериментально, либо из корреляционных соотношений. Так, например, величину ΔH можно определить по уравнению:

$$\Delta \Delta H = 0,64 \cdot \Delta \lambda_{\max} - 7,930,$$

где $\Delta \Delta H$ – разность значений энтальпии полимеризации этилена и его монозамещенных производных, $\Delta \lambda_{\max}$ – разность величин длин-

новолнового перехода π -перехода в УФ-спектрах монозамещенных этилена и этилена.

Величина ΔH может быть рассчитана через энергии связей:

$$\Delta H = 2 \cdot E_{\text{од}} - E_{\text{дв}},$$

где $E_{\text{од}}$ и $E_{\text{дв}}$ – энергии одинарной и двойной связи, соответственно.

При образовании макромолекул из ненасыщенных мономеров энтропия (ΔS), как правило, уменьшается. Это объясняется тем, что из трех составляющих энтропии, связанных с поступательным, вращательным и колебательным движением молекул мономера, первая в результате полимеризации мономера заметно уменьшается. Значения энтропии алкенов можно рассчитать по уравнению Джоши и Эволински:

$$\Delta S = 25 \pm 0,12 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_{\text{М}}}{V_{\text{П}}} \right),$$

где R – универсальная постоянная, Дж/(моль·К), $V_{\text{М}}$ и $V_{\text{П}}$ – мольный объем мономера и полимера, соответственно.

При полимеризации мономеров с кратными связями обычно $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$. Это означает, что процесс полимеризации термодинамически возможен при температурах ниже некоторой предельной температуры ($T_{\text{П}}$), определяемой соотношением вида:

$$T_{\text{П}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

Если концентрация мономера изменяется в ходе реакции, то в таких системах $T_{\text{П}}$ связана с равновесной концентрацией мономера. Для этого случая

$$T_{\text{П}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \cdot \ln C_{\text{М}}},$$

где ΔH^0 , ΔS^0 – соответственно, стандартные энтальпия и энтропия полимеризации.

Зная величину стандартной энергии Гиббса (ΔG^0), можно рассчитать константу равновесия реакции по уравнению

$$\Delta G^0 = -R \cdot \ln K_{\text{р}}.$$

Следует иметь в виду, что энергетический баланс, рассчитанный на основе первого закона термодинамики, не дает возможности определить место и причины возникновения потерь энергии, правильно произвести их количественную и качественную оценку, найти возможность их устранения. В этой связи для объективной оценки степени совершенства процесса следует применять эксергетический метод анализа системы.

В общем виде для определения эксергии используется следующее уравнение:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4,$$

где E_1 – физическая составляющая эксергии, E_2 – химическая составляющая эксергии, возникающая из-за различия составов, E_3, E_4 – составляющие, совпадающие по своим значениям с кинетической и потенциальной энергиями (в большинстве процессов не учитываются).

Для расчета физической составляющей эксергии используется выражение вида

$$E_1 = (H - H^0) - T_0 \cdot (S - S^0) = \Delta H - T_0 \cdot \Delta S,$$

где H^0 и S^0 – энтальпия и энтропия, отсчитываемые от состояния, определяемого давлением P_0 и температурой T_0 окружающей среды, до данного состояния.

Химическая составляющая представляет собой работу по выравниванию химических потенциалов и определяется следующим уравнением:

$$E_2 = \sum_{i=1}^n (\Delta\mu_i \cdot N_i),$$

где N_i – число молей i -го компонента технологического потока, $\Delta\mu_i$ – химический потенциал, отсчитываемый от состояния окружающей среды.

Величину $T_0 \cdot \Delta S$ часто используют для характеристики термодинамического совершенства системы. Она показывает, какое количество работы безвозвратно потеряно вследствие нерационального аппаратно-технологического оформления процесса.

Кинетические расчеты

Для инженера–технолога, разрабатывающего процесс и реактор, в котором будет осуществляться полимеризация, необходимо знание в первую очередь кинетики реакции. Почему? От скорости протекания процесса зависит объем реактора, производительность и интенсивность работы оборудования. Зная зависимость скорости процесса от различных факторов, технолог может сознательно управлять процессом и применять различные приемы для достижения максимального выхода продукта с минимальной затратой времени.

Уравнения скорости полимеризации имеют разную форму в зависимости от механизма процесса. Например, для определения

конверсии мономера в полимер в радикальной полимеризации можно воспользоваться уравнением вида

$$\ln \frac{1}{1-x} = k \cdot C_{\text{И}}^{0,5} \cdot (1 - e^{-0,5 \cdot k_{\text{РАС}}}) \cdot \tau,$$

где k – общая константа скорости полимеризации; $k_{\text{РАС}}$ – константа скорости распада инициатора; $C_{\text{И}}$ – концентрация инициатора; τ – время полимеризации; x – конверсия мономера в полимер.

Нижеследующее уравнение позволяет рассчитывать молекулярную массу полимера в зависимости от выбранных условий эксперимента или определить отношение $\frac{k_{\text{P}}}{k_{\text{O}}^{0,5}}$, а также условия, при которых возможно получение заданного значения полидисперсности ($P_{\text{П}}$):

$$\frac{1}{P_{\text{П}}} = \frac{k_{\text{O}} \cdot r_{\text{P}}}{k_{\text{P}}^2 \cdot C_{\text{ИМ}}^2 + K_{\text{M}} + K_{\text{S}} \cdot \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{M}}} + K_{\text{X}} \cdot \frac{x}{C_{\text{M}}}},$$

где $K_{\text{M}} = \frac{k_{\text{M}}}{k_{\text{P}}}$; $K_{\text{S}} = \frac{k_{\text{S}}}{k_{\text{P}}}$; $K_{\text{X}} = \frac{k_{\text{X}}}{k_{\text{P}}}$ k_{P} , k_{O} , k_{M} , k_{S} и k_{X} – соответственно,

константы скорости роста цепи, обрыва цепи, передачи цепи на мономер, растворитель и передатчик цепи, а C_{M} , C_{S} и C_{X} – концентрации мономера, растворителя и передатчика цепи.

Расчет объемов реакторов полимеризации

Главной задачей при проектировании конструкции реактора является определение размера зоны химического превращения мономера в полимер. При решении такого рода задачи используют различные по сложности математические зависимости, соответствующие тому или иному реакционному аппарату.

Под объемом реактора V_{P} следует понимать только тот объем, который занят смесью реагирующих веществ. Пространство реактора над жидкостью и пространство, занятое твердым веществом, не входят в объем реактора, обозначаемый V_{P} .

Для реактора периодического действия справедливо характеристическое уравнение вида

$$\tau = N_0 \cdot \int_0^x \frac{dx}{|r_{\text{P}}| \cdot V_{\text{P}}},$$

где N_0 – количество исходного вещества, кмоль, x – степень превращения мономера в полимер, r_{P} – скорость реакции, V_{P} – объем реактора, м³, τ – время реакции, с.

Расчетное уравнение для проточного реактора идеального смешения имеет вид

$$\tau = \frac{V_p}{U} = \frac{C_0 \cdot x}{|r_p|},$$

где U – объемная скорость, м³/с; C_0 – начальная концентрация мономера, кмоль/м³.

Для реактора вытеснения непрерывного действия характеристическое уравнение совпадает по форме с таковым для реактора периодического действия.

При отсутствии кинетических данных, пользуются эмпирическим уравнением вида

$$V_p = U \cdot \tau,$$

где τ – время пребывания реакционной смеси в реакторе, с.

В общем случае уравнение теплового баланса процесса синтеза полимера имеет вид:

$$\pm \Delta H \cdot r_p \cdot V_p = \alpha \cdot F_p \cdot (t - t_{\text{исп}}) + m \cdot c_p \cdot \frac{dt}{d\tau} + r_{\text{исп}} \cdot \frac{dm_{\text{исп}}}{dt} + c_p \cdot (t - t_{\text{м}}) \cdot \frac{dm_{\text{конд}}}{d\tau} + q_{\text{м}} + q_{\text{п}},$$

где ΔH – энтальпия полимеризации, кДж/кмоль; r_p – скорость реакции, кмоль/(м³·с); V_p – объем реакционной зоны реактора, м³; m – масса реагентов, кг; c_p – средняя теплоемкость, кДж/(кг·К); $m_{\text{исп}}$ и $m_{\text{конд}}$ – масса испаряющегося компонента смеси и возвращаемого в реактор соответственно, кг; $r_{\text{исп}}$ – теплота испарения, кДж/кг; $q_{\text{м}}$ – тепловой поток, создаваемый механической мешалкой, кВт; $q_{\text{п}}$ – тепловой поток потерь тепла, кВт; t , $t_{\text{ст}}$, $t_{\text{конд}}$ – температура, °С, соответственно текущая, стенки и конденсации; τ – время, с.

Реология полимерных материалов

Наиболее важной реологической характеристикой полимерных материалов, определяющих их способность к течению, является вязкость. Ее количественно характеризуют коэффициентом вязкости в уравнении

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n,$$

где τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – относительная скорость сдвига.

В общем виде вязкость полимерной системы является сложной функцией:

$$\eta = f(T, P, \dot{\gamma}, M).$$

Изучив отдельно зависимость вязкости системы от молекулярной массы, от температуры, от напряжения, давления и относитель-

ной скорости сдвига выбирают оптимальные условия для переработки полимера.

Физика полимеров

Физика полимеров широко использует идеи и методы физики твердого тела, физики жидкого состояния, термодинамической и статистической физики. Физику полимеров весьма интересует связь между физическими свойствами и строением полимерных веществ. Она включает также и механику полимеров.

Из физических методов изучения структуры полимеров наиболее эффективными являются рентгеноструктурный анализ и спектроскопия. Электронная микроскопия позволяет анализировать поверхностную структуру полимерных материалов. Методы дифференциальной калориметрии, дифференциального термического анализа и другие позволяют определять физические константы полимерных материалов.

Для оценки полидисперсности полимерных материалов чаще всего используют гель-проникающую хроматографию.

Ключевой проблемой современной физики полимеров продолжает оставаться проблема структура – свойства, для решения которой еще много предстоит сделать.

3.5. Создание и освоение опытно-промышленного производства полимерных материалов

Как уже отмечалось ранее, технологическая разработка в лаборатории заканчивается выдачей отчетов по всем ее разделам. Затем эти отчеты используют при создании опытных установок, которые используют для получения опытных партий полимера. По функциональному признаку опытные установки подразделяют на следующие виды:

- стендовые;
- камеральные;
- полужаводские;
- наработочные;
- пилотные;
- опытно-промышленные.

Так, стендовые установки обычно создаются для отработки отдельных стадий технологического процесса, отдельных узлов и аппаратов. Стендовые установки предпочитают располагать в лабораторных помещениях, что создает большую свободу при эксплуата-

ции их с точки зрения техники безопасности. Камеральные и полужаводские установки в основном выполняют роль наработочных установок, обеспечивая опытными партиями материалов переработчиков и, конечно, потребителей. Пилотными установками называют устройства, создаваемые непосредственно для масштабирования процесса. Это уже производство в миниатюре, где полностью представлена вся технологическая схема со всеми ее элементами и прототипами оборудования. Опытно-промышленное производство завершает всю комплексную разработку технологического процесса синтеза полимера, и оно создается для окончательной доработки процесса и чаще всего с течением времени превращается в обыкновенное промышленное производство.

Цикл опытных работ по созданию крупнотоннажного процесса включает обычно две или три стадии. Они включают проектирование опытных установок, конструирование и изготовление аппаратуры, монтаж установок, их освоение, ремонт, модернизацию или реконструкцию, работу на стабильных режимах, позволяющих получать надежные данные о материальном, тепловом балансах, производительности, свойствах полимера и т. д.

Содержание опытных работ

Задачи, решаемые на опытных установках при разработке нового технологического процесса, весьма сложные. Они включают разработку полимерного материала, условия синтеза, разработку оборудования, условия безопасного ведения процесса, охрану окружающей среды.

На стадии опытных работ проверяют воспроизводимость результатов, полученных в лаборатории. Типична при этом ситуация, при которой требуемые, например, показатели качества полимера не воспроизводятся. Чаще всего это связано с изменением качества сырья, изменением условий синтеза и обработки продукта, недостаточной квалификацией персонала опытной установки.

При проектировании опытной установки неизбежны значительные изменения в условиях синтеза по сравнению с разработанными в лаборатории. Изменения условий синтеза чаще всего связаны с изменением условий массопереноса, ухудшением условий перемешивания и диффузии из-за увеличения толщины слоя материала. Особую роль могут играть застойные зоны в реакторах, налипание корки полимера на стенке, мешалке, сливном отверстии и т. д. В конечном счете, влияние всех этих факторов на течение процесса проявится в виде неоднородностей температурных полей и профилей

концентрации, а это может привести к изменению средней скорости реакции и увеличению степени неоднородности продукта. Отклонения от заданных результатов (правильнее – от результатов, полученных в лаборатории) могут быть столь значительными, что может потребоваться реконструкция отдельных узлов опытной установки или даже всей технологической схемы.

Разработка оборудования является одной из ключевых задач опытного производства. Разработкой оборудования занимаются две группы:

- технологическая группа;
- группа инженерного оформления процесса.

Конструкторы получают технические задания от технологов. При этом технологи обычно стремятся опереться на свой собственный опыт, накопленный при использовании той или иной аппаратуры и устройств. При проектировании опытного реактора необходимо предусмотреть возможности его разборки и замены отдельных элементов, например возможности замены мешалки, изменения числа ее оборотов, ввод реагентов в различные точки, замер температуры и давления, отбор проб для анализа и т. д.

Из-за изменения условий синтеза кинетические зависимости процесса изменяются, и поэтому их общий вид необходимо определить заново. Методология работ на опытной установке включает получение ответов на следующие вопросы. Прежде всего, необходимо определить зависимость скорости реакции, текущих концентраций мономера и полимера от параметров процесса – времени реакции, температурного режима, скорости подачи реагентов, давления, концентрации мономера и инициатора, порядка ввода реагентов, эффективности смешения и т. д. Несоответствие полученных зависимостей, определенных в лаборатории, необходимо анализировать самым тщательным образом для выяснения причин расхождения.

Наработка полимера в стабильном режиме предполагает анализ устойчивости работы различных узлов установки, разброс получаемых результатов, технологические характеристики продукта, а также определяет степень устойчивости и время пробега до остановки.

Определение материального и теплового баланса, динамической характеристики реактора, расчет по экспериментальным данным эффективных значений кинетических констант, коэффициентов тепло- и массопередачи – задачи, решение которых необходимо для проектирования укрупненного производства.

Полимерный материал из реактора синтеза поступает на обработку. Характер этой обработки зависит от фазового состояния полимера, его физических и химических свойств. Полимер надо отделить от жидкой фазы, высушить продукт, удалить из полимера остатки мономера и влаги. Для осуществления этих процессов в промышленности используют различные конструкции сушилок, вакуум-экструдеры, тонкопленочные испарители и другое оборудование.

Особое внимание необходимо уделить мероприятиям по охране окружающей среды. Для этого нужно идентифицировать все отходы, сточные воды, газовые выбросы, проработать все варианты и возможности утилизации отходов и т. п.

Содержание проектных работ

Исходные данные со стадии опытно-промышленного производства полимерных материалов используются затем для проектирования промышленных объектов. Проектирование промышленного объекта (цеха, установки, отделения) – это результат переработки исходной информации, полученной в результате экспериментов, в конечную информацию, необходимую для его создания (строительства и монтажа). В итоге получают проектно-сметную документацию (ПСД), представляющую собой совокупность текстовых и графических материалов, которые описывают и изображают с минимально необходимой степенью детализации будущий полимерный объект в целом и его составные части. Содержание и объем ПСД строго регламентированы Государственным комитетом РФ по делам строительства в «Инструкции о составе, порядке разработки, согласования и утверждения проектно-сметной документации на строительство предприятий, зданий и сооружений».

Проектирование предприятий полимерной химии осуществляется проектными организациями (НПО «Пластполимер», «Гипрокаучук» и др.) по заданиям заказчиков. При этом заказчиком является организация, которой предоставлено право капитальных вложений в создание новых предприятий, зданий и сооружений на земельном участке, отведенном ей по Государственному акту, а также право капитальных вложений в реконструкцию и техническое перевооружение действующих предприятий.

Основанием для работы над ПСД является утвержденное в установленном порядке задание на проектирование, в котором указываются все основные моменты, определяющие место строительства и характерные особенности проектируемого объекта, мощность и вид выпускаемой продукции, условия снабжения сырьем и энергетическими ресур-

сами, метод производства, обеспечение основным оборудованием, направление использования отходов и др.

В задании на проектирование приводятся основные технико-экономические показатели будущего цеха: уровень себестоимости продукции и производительности труда, лимиты капитальных вложений, сроки их окупаемости и т. д. В проектировании производств полимерных объектов ведущая роль принадлежит инженеру-технологу. Он разрабатывает технологическую схему процесса, выбирает оборудование, рассчитывает материальный и тепловой балансы, а также объем реактора и подбирает вспомогательное оборудование, выдает задание специалистам на разработку общеинженерных разделов ПСД (строительная, электротехническая, сантехническая и т.д.), согласовывает результаты выполнения этих заданий и проектных решений и технологической части, принимает участие в обсуждении и оценке специализированных и общеинженерных разделов проекта. Для координации и увязки всех разделов проекта назначается главный инженер, и он несет ответственность за правильность решений, сроки выполнения и технико-экономические показатели.

Круг вопросов, рассматриваемых в ПСД, необычайно широк. Он охватывает все, что необходимо для обеспечения нормальной работы будущего производства. Основу составляют технические решения, содержащие расчетную производственную программу, краткую характеристику и обоснование решений по технологии производства, его трудоемкости, механизации и автоматизации технологических процессов, сравнение их с передовыми техническими решениями отечественной и зарубежной практики, предложения по организации и контролю за качеством продукции, состав и оценку новизны выбранного оборудования, обоснование необходимости приобретения технологического оборудования за рубежом, обоснование численности производственного персонала и организацию управления производством, мероприятия по охране окружающей среды с учетом всех отходов производства и решения по максимальному их использованию, мероприятия по электро-, взрыво- и пожаробезопасности, основные решения по водоснабжению, канализации, отоплению, вентиляции и кондиционированию воздуха и т.п.

Технические решения ПСД иллюстрируются графическими материалами:

- принципиальные схемы технологических процессов и механизации производства, совмещенные с решениями по их автоматизации;

- технологические компоновки по корпусам (цехам) с размещением на них основного оборудования и транспортных средств;
- схемы функциональной и организационной структур;
- принципиальные схемы электроснабжения;
- планы, разрезы и фасады зданий и сооружений со схематическим изображением основных несущих и ограждающих конструкций и т.д.

К проекту прилагается пояснительная записка, в которой приводятся все технологические расчеты, полный материальный баланс получения готовой продукции и переработки отходов, принципиальные технологические схемы по всем стадиям и переделам технологического процесса с нанесенными на них обозначениями арматуры, трубопроводов, а также места установки и принципы действия КИП, датчиков и исполнительных органов систем автоматизации и управления. В записке дается полное и подробное описание работы технологической схемы, а также характеристика основных решений по механизации и автоматизации технологического процесса, лабораторный контроль и т. д.

Будущие работники цеха изучают ПСД, технологическую схему, регламент производства и основной документ, в котором скрупулезно описаны последовательность всех операций, все параметры процесса и т.д. Наконец наступает момент пуска цеха в работу и полимерный материал начинает путь к потребителю.

3.6. Заключение

Чтобы воплотить идею в объект полимерной химии, нужно выполнить большой объем лабораторных, опытных, конструкторских и проектных работ, включая проработку параллельных вариантов. Эти работы выполняются на разных временных этапах. Первым этапом являются лабораторные прикладные исследования. Они с привлечением фундаментальных работ создают основу для создания опытного производства. Цикл опытных работ включает проектирование опытных установок, конструирование и изготовление аппаратуры, монтаж установки, их эксплуатации и т. п.

Окончательная разработка технологического процесса синтеза полимера включает проектирование промышленного процесса и сдачу его в эксплуатацию заводчанам. Этот путь от колбы до реактора весьма труден и занимает порядка 12...15 лет в зависимости от сложности проектируемого объекта.

Глава 4. Мономеры и вспомогательные вещества для полимерных материалов

4.1. Мономеры – исходные продукты для синтеза полимерных материалов

Мономеры представляют собой низкомолекулярные вещества, молекулы которых, взаимодействуя между собой, образуют макромолекулы. Для успешного протекания реакции молекула мономера должна содержать кратные связи, неустойчивые циклы или функциональные группы (не менее двух). Нередко для синтеза полимеров большой молекулярной массы используют олигомеры.

Помимо мономеров при получении полимерных материалов в реальных условиях применяют: инициаторы, катализаторы, растворители, пластификаторы и другие соединения. Совокупность этих соединений в количествах, необходимых для получения полимера, называется реакционной системой.

Компоненты реакционной системы можно разделить на три основные группы. К первой группе следует отнести реакционноспособные компоненты – исходные мономеры, олигомеры, активные полимерные цепи и добавки – инициаторы. Ко второй группе относятся продукты процесса – неактивные макромолекулы и иногда образующиеся в процессе синтеза полимеров низкомолекулярные соединения, такие как вода, спирты, аммиак др. Третью группу составляют такие компоненты, как растворитель, поверхностно-активные вещества и т. д. Компоненты этой группы служат для регулирования соотношения скоростей реакций, протекающих в реакционной системе.

Таблица 4.1

Перечень винильных мономеров, склонных к полимеризации

Мономеры	Тип инициирования		
	Радикальный	Катионный	Анионный
Этилен	+	+	+
α -Олефины	–	–	–
1,1-Диалкилолефины	–	+	–
Диены-1,3	+	+	+
Галогенированные олефины	+	–	–
Сложные виниловые эфиры	+	–	–
Акрилаты, метакрилаты	+	–	+
Акрилонитрил	+	–	+
Простые виниловые эфиры	–	+	–
Альдегиды, кетоны	–	+	+
Изоцианаты	–	–	+

В табл. 4.1 приведены мономеры, полимеризующиеся по разным механизмам.

Причина различного отношения к активным центрам той или иной природы заключена в химическом строении мономеров. Индуктивное и резонансное влияние заместителя у двойной связи алкена определяет тип его полимеризации: радикальный, катионный, анионный. Влияние заместителя сказывается на изменении электронной плотности двойной связи и способности этого заместителя стабилизировать свободный радикал, анион или катион.

Таблица 4.2

Примеры функциональных групп

Функциональные группы		Тип полимера
Первая	Вторая	
–ОН	HOOC–	Сложный полиэфир
–ОН	ROOC–	То же
–ОН	HO–	Простой полиэфир
–ОН	Cl–	То же
–NH ₂	HOOC–	Полиамид
–NH ₂	O=C=N–	Полимочевина
–ОН	O=C=N–	Полиуретан
Фенол	Альдегид	Фенолоформальдегидная смола

В табл. 4.2 приведены примеры функциональных групп в мономерах, используемых в поликонденсации.

4.2. Схемы переработки нефти, природных и попутных газов

Наиболее важными видами сырья для получения мономеров является нефть, попутные и природные газы, дающие наиболее чистые соединения (рис. 4.1 и 4.2). Несколько меньшее значение имеют продукты сухой перегонки каменного угля и некоторых других видов топлива.

Этилен, пропилен и бутилены получают непосредственно из тех или иных фракций нефти или попутного газа при помощи крекинга (400...500 °С) или каталитического дегидрирования (340...450 °С). Названные олефины могут быть использованы непосредственно для получения полимеров или переработаны в другие мономеры (рис. 4.3).

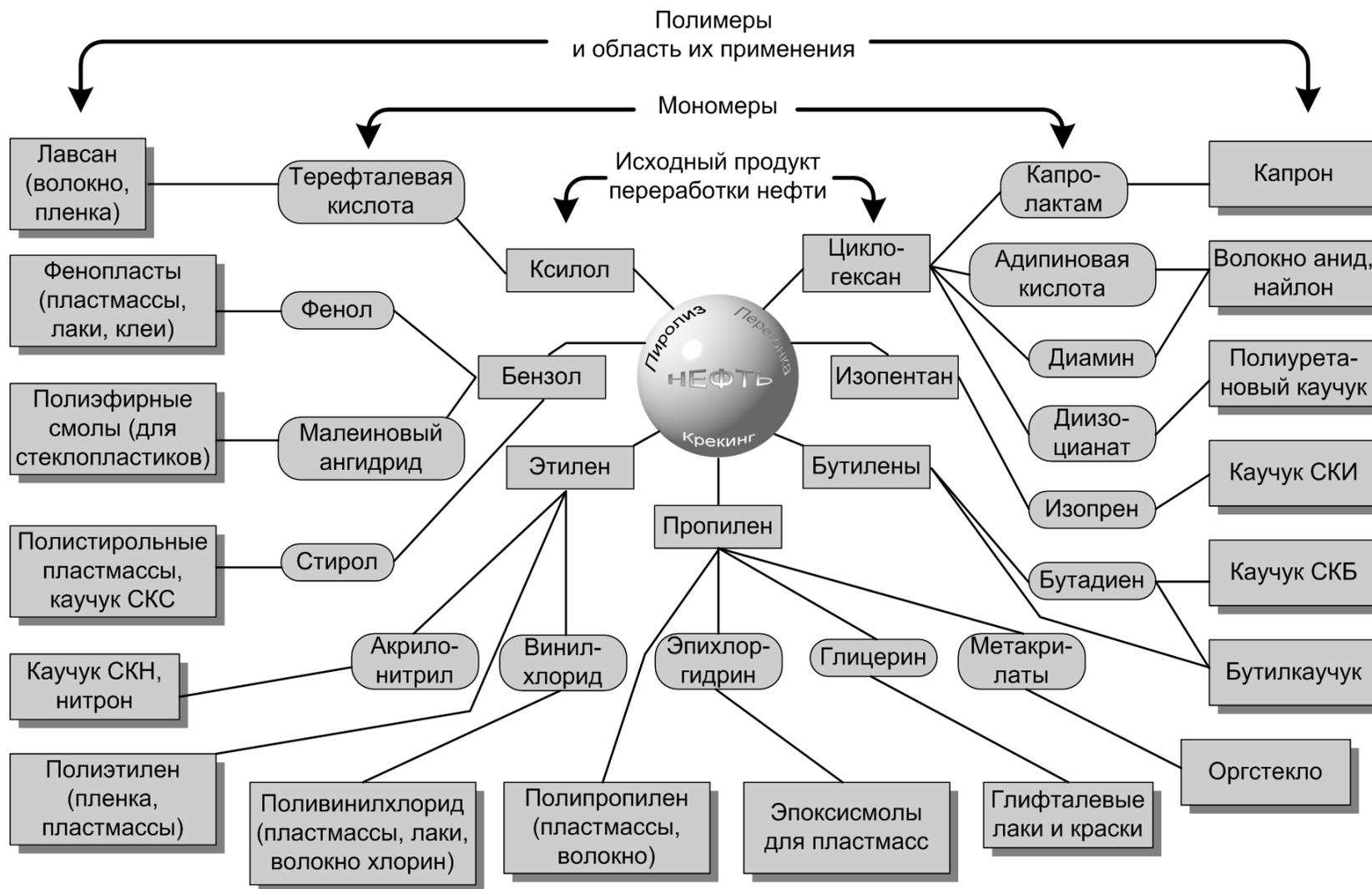


Рис.4.1. Схема переработки нефти

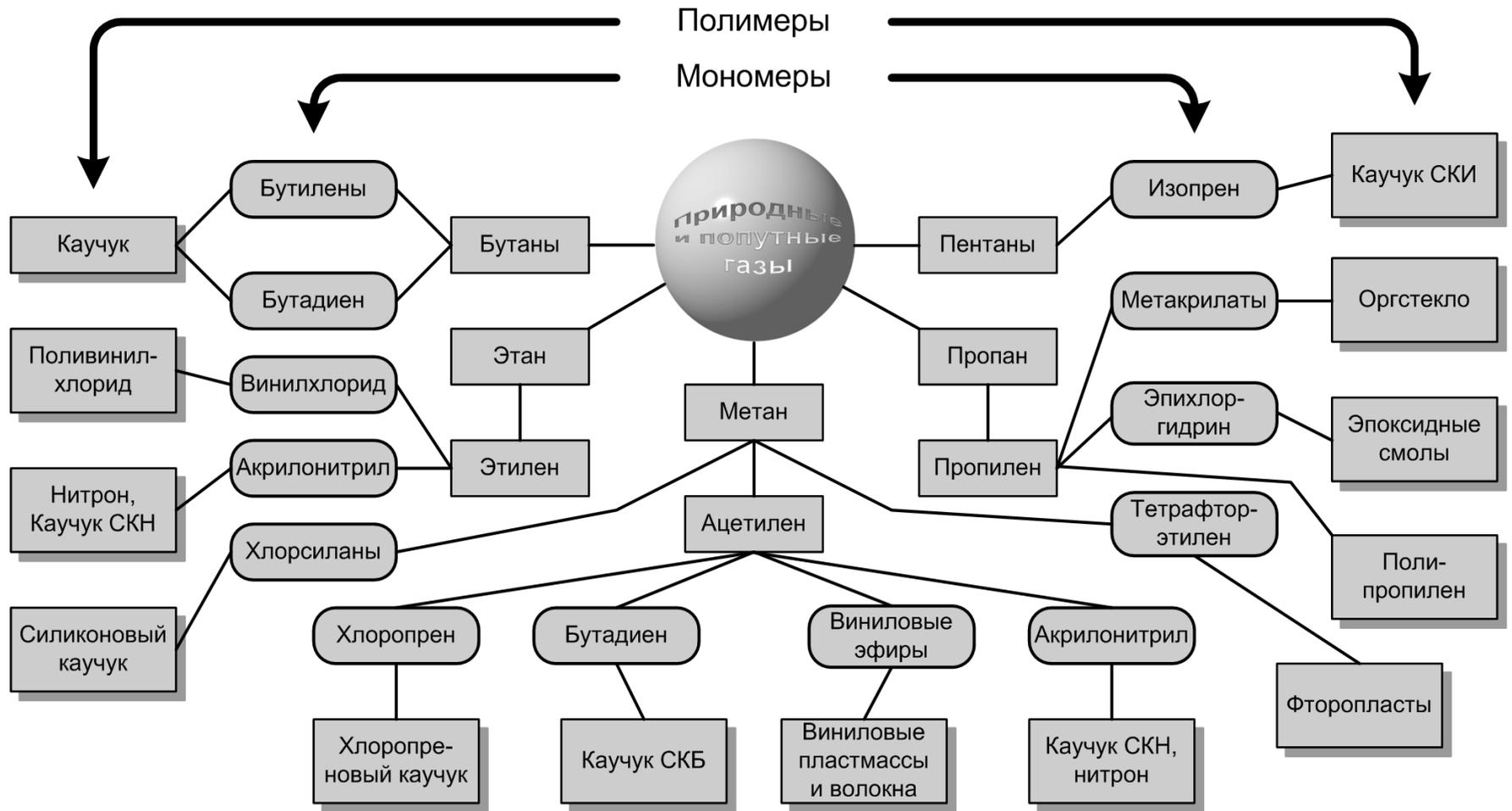


Рис. 4.2. Схема переработки природных и попутных газов

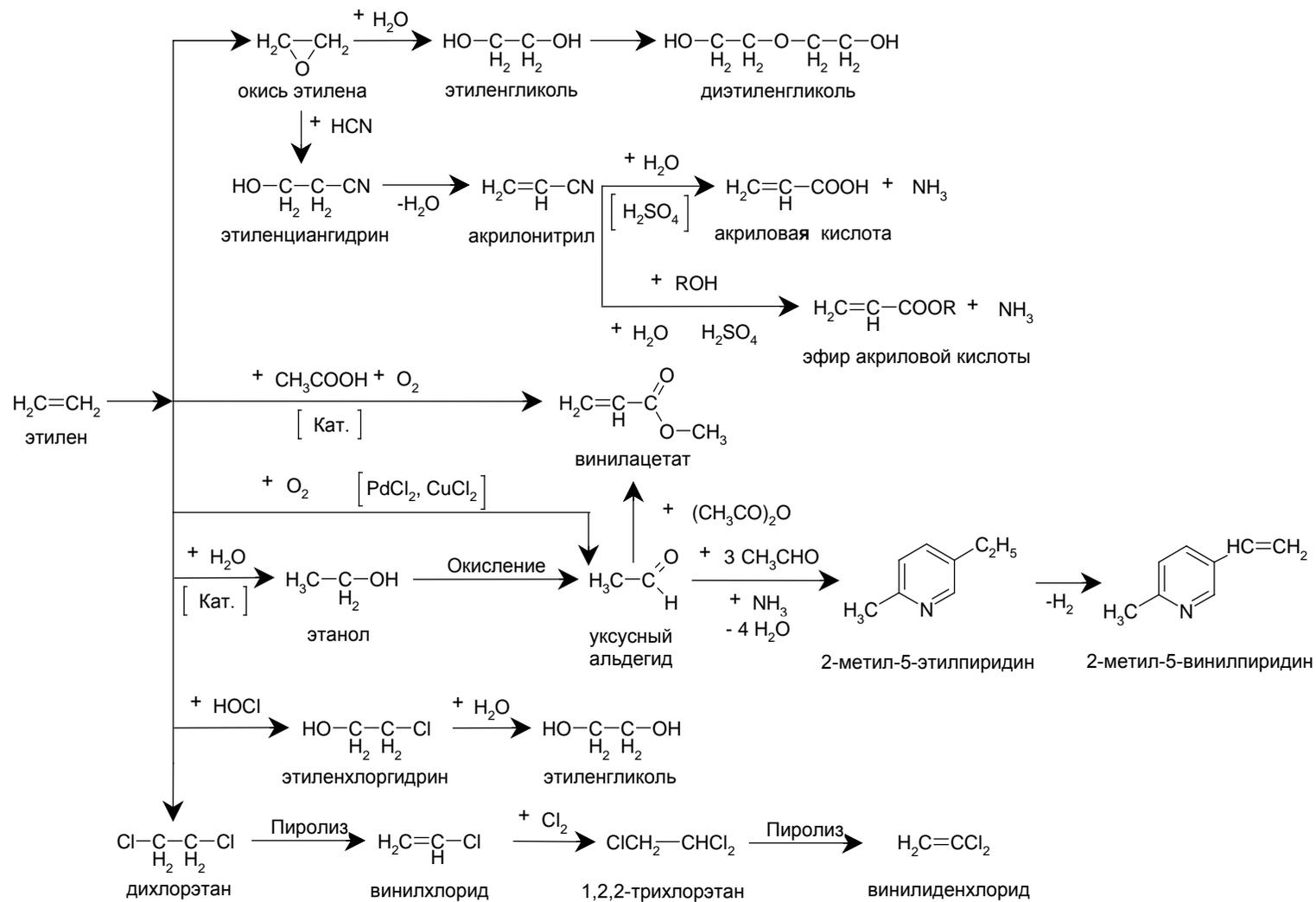


Рис. 4.3. Химические превращения этилена

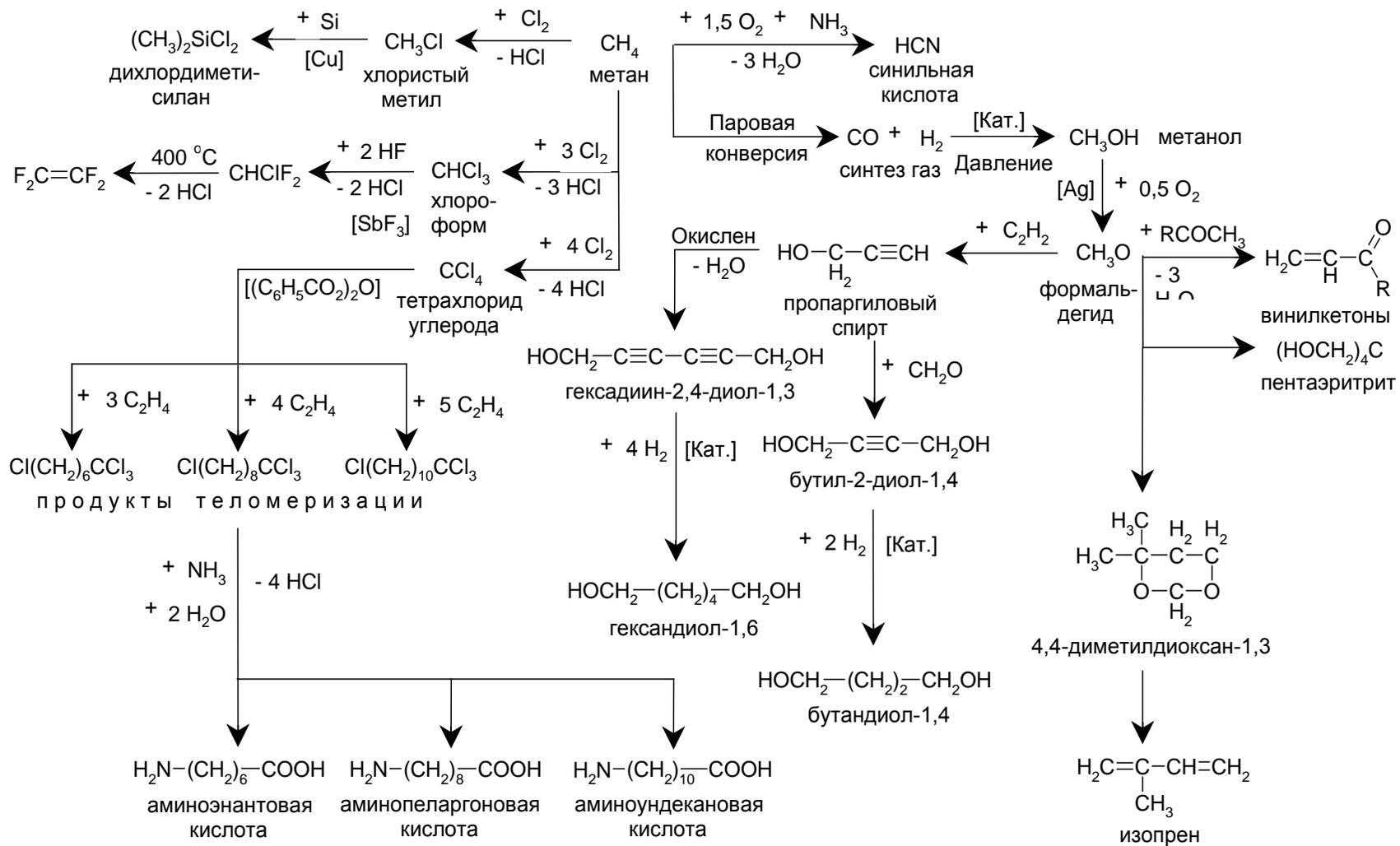


Рис. 4.4. Схема химических превращений метана

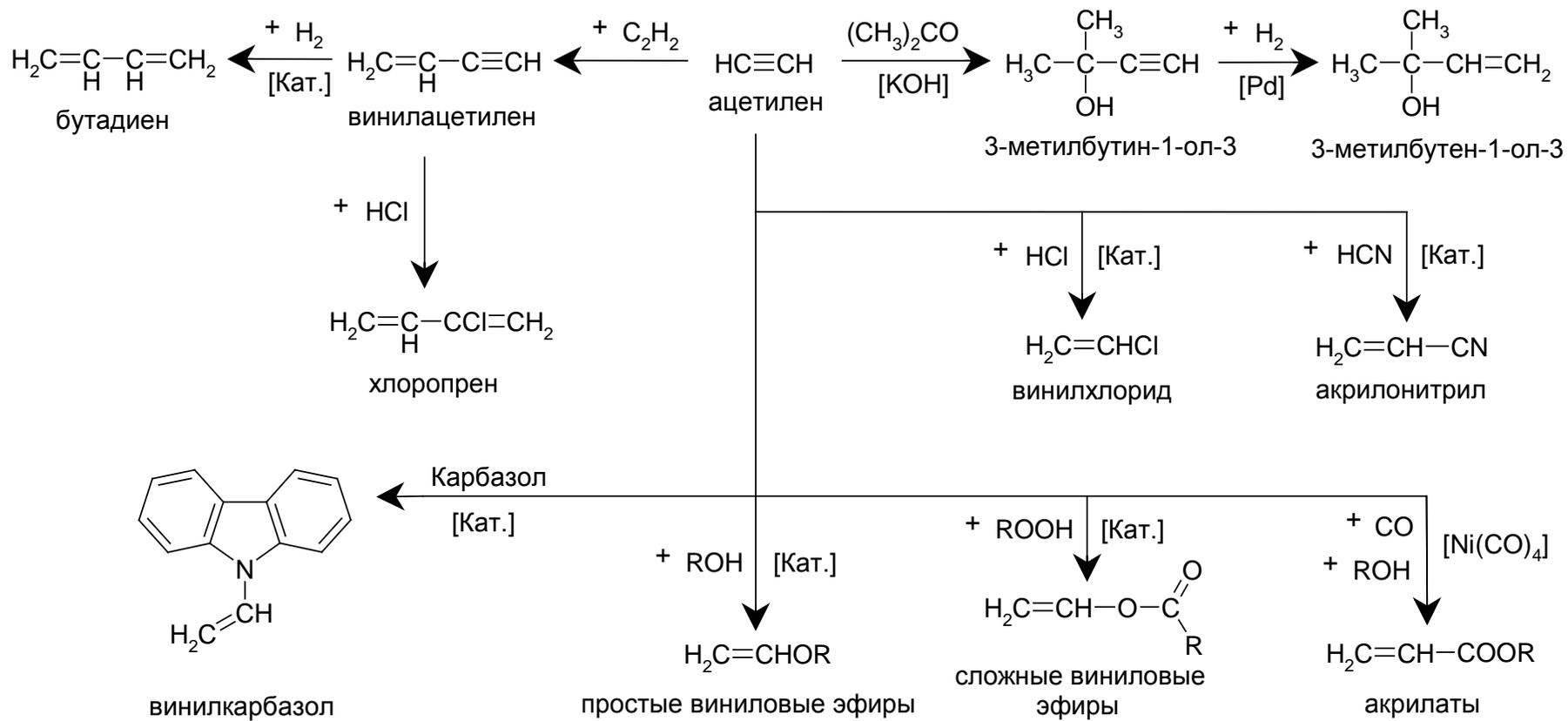


Рис. 4.5. Схема превращений ацетилена

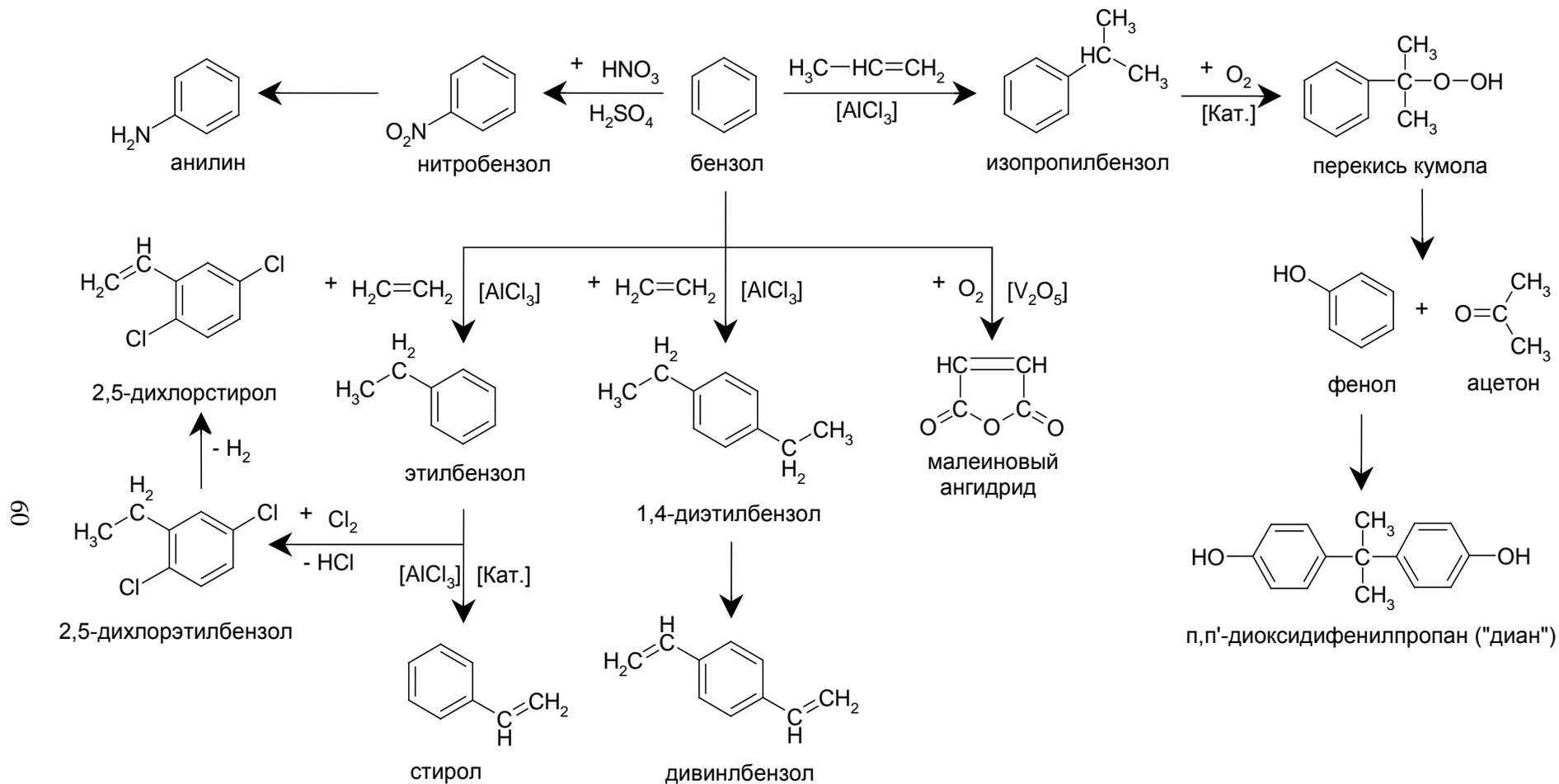


Рис. 4.6. Схема превращений бензола

Схема на рис. 4.3 дает наглядное представление о спектре продуктов, образующихся при химических превращениях этилена.

Из пропилена получают акрилонитрил, акролеин, оксид пропилена, эпихлоргидрин, глицерин и другие вещества.

Хлорирование и окисление метана приводят к получению метанола и в дальнейшем к формальдегиду, хлороформу, а затем к тетрафторэтилену и продуктам теломеризации этилена (рис. 4.4).

Практический интерес представляет крекинг метана, приводящий к образованию ацетилену, на основе которого получают десятки ценных веществ, главным образом олефиновых соединений (рис. 4.5).

Второе место по своей ценности в качестве сырья для производства мономеров после олефинов занимают ароматические углеводороды. В свою очередь, источником получения ароматических углеводородов являются процессы ароматизации ископаемого сырья, а именно пиролиз и риформинг нефтепродуктов и коксование каменного угля. Наибольшее значение среди ароматических углеводородов имеют бензол, толуол и ксилолы.

Схема превращений бензола представлена на рис. 4.6.

Из схемы видно, в процессе превращений получают стирол, дивинилбензол, пероксид кумола, фенол, ацетон, анилин и другие продукты, которые представляют интерес для промышленности полимерных материалов.

Наряду с нефтью, газами и углем для синтеза мономеров используют растительное сырье, например пентозаны древесины и различные отходы сельскохозяйственного производства.

4.3. Заключение

Как известно, полимеризация и поликонденсация – это процессы, позволяющие соединять простые, низкомолекулярные соединения в более сложные, высокомолекулярные. Для этого каждая молекула исходного соединения должна обладать способностью реагировать с образованием полимеров. В качестве мономеров используют ненасыщенные соединения, циклические вещества, соединения с бифункциональными группами.

С каждым годом появляются новые мономеры и они могут быть востребованы полимерщиками. Постоянно проводится поиск новых мономеров, так как они являются потенциальными исходными соединениями в синтезе полимерных материалов. Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений обладают комплексом приемов и методик, с помощью которых практически можно превратить любое соединение в олигомер или полимер.

Глава 5. Введение в технологию синтеза полимерных материалов

5.1. Термины и определения

В технологии получения полимерных материалов рассматривается совокупность физических и химических явлений, из комплекса которых и складывается технологический процесс. Он включает в себя следующие стадии:

- подвода реагирующих компонентов в зону реакции;
- химические реакции – полимеризация или поликонденсация;
- отвода полученных продуктов из реакционной зоны и др.

Общая скорость технологического процесса может лимитировать скорость одного из трех составляющих элементарных процессов (стадий), который протекает медленнее других. Так, если наиболее медленно протекают химические реакции и они лимитируют общую скорость, то процесс протекает в кинетической области. В этом случае технологи стремятся усилить именно те факторы (концентрации мономера и инициатора, температура, давление и т. д.), которые влияют особенно на скорость реакции.

Если общую скорость процесса лимитирует подвод реагентов в зону реакции или отвод полимеров, то это значит, что процесс происходит в диффузионной области. Скорость диффузии стремятся увеличить прежде всего перемешиванием (турбулизацией реагирующей системы), повышением температуры и концентрации мономера и перевода системы из многофазной в однофазную и т. п. Если скорости всех элементов, составляющих технологический процесс, соизмеримы, то необходимо воздействовать прежде всего такими факторами, которые ускоряют как диффузию, так и реакцию, т.е. повышать концентрации исходных веществ и температуру.

Для функционирования любого процесса весьма важным является поддержание его технологического режима на оптимальном уровне. Технологическим режимом называется совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество полимерного материала. Для полимеризационных процессов основными параметрами режима являются температура, давление, продолжительность реакции, концентрации мономера и инициатора.

Полимеризационный процесс базируется на технологии и оборудовании. По определению, технология – совокупность знаний и способов ведения процессов превращения мономеров в полимеры, а также сами процессы. В любом технологическом процессе важное значение

имеют конструкции реакторов и машин, а также вся сумма эмпирических знаний, опыта и приемов, получивших в практике название *know-how* – «ноу-хау» процесса (т. е. умение вести процесс).

Способ ведения процесса излагается как последовательное описание операций, протекающих в соответствующих аппаратах и машинах. Такое описание называют технологической схемой. Таким образом, технологическую схему можно рассматривать как некоторую совокупность технологических узлов. При этом технологическим узлом называют аппарат или группу аппаратов с обвязочными трубопроводами и арматурой. В общем случае в технологической схеме встречаются следующие узлы:

- транспортирования жидкостей с помощью насосов различных типов;
- компримирования перерабатываемых газов с помощью компрессоров;
- обвязки вакуум-насосов;
- ректификации;
- осушки и фильтрации;
- обвязки реакторов и т.п.

Трубопроводная арматура – механизмы и устройства, предназначенные для полного или частичного отключения отдельных участков трубопровода, предотвращение обратного тока жидкости или газа. Это вентили, задвижки, краны, обратные клапаны и др.

5.2. Основные технологические узлы химических производств

Одним из наиболее распространенных элементов каждой технологической схемы любого производства является комбинация «емкость – насос». Жидкие продукты, перерабатываемые в несколько ступеней, на промежуточных стадиях собирают в сборники. Объем сборников должен обеспечить поддержание запаса жидкости для компенсации кратковременных нарушений в работе последующих или предыдущих стадий, например прекращение питания одной или нескольких связанных последовательно ректификационных колонн.

Сборники и насосы являются основным оборудованием прицехового склада жидкого сырья. В зависимости от особенностей процесса сборники могут находиться при атмосферном давлении, под вакуумом или под избыточным давлением. Выпускаются вертикальные и горизонтальные сборники.

Наибольшее распространение получили в промышленности следующие типы насосов – центробежные, центробежно-вихревые, лопастные, поршневые, а также герметичные бессальниковые насосы с электрическим приводом. Последние применяются для перекачивания агрессивных и токсичных жидкостей. Сведения о насосах разных типов можно найти в каталогах отечественной и зарубежной промышленности.

На рис. 5.1 представлена схема обвязки технологического узла «емкость – центробежный насос».

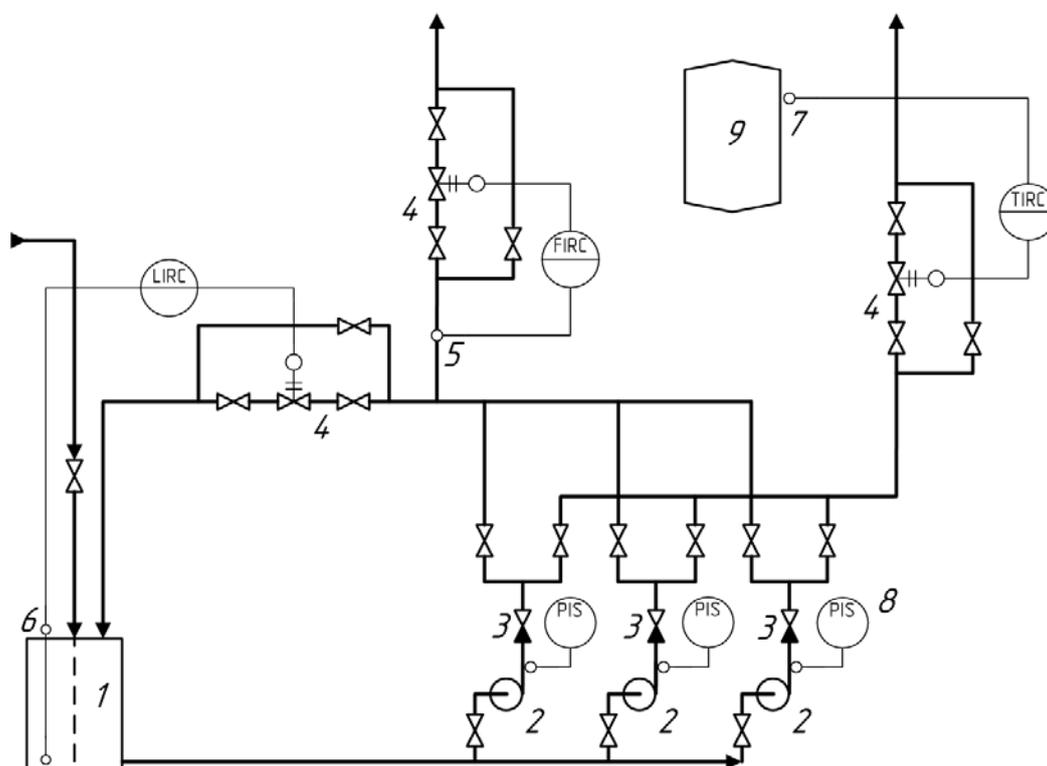


Рис. 5.1. Схема технологического узла сборник – насос:

1 – напорный бачок; 2 – насосы; 3 – обратные клапаны; 4 – гребенки регулирующих клапанов; 5 – диафрагма расходомера; 6 – уровнемер; 7 – термопара; 8 – манометр; 9 – объект

Напорный бачок 1 работает при атмосферном давлении; от него питаются три центробежных насоса 2, из которых два насоса должны работать постоянно, а третий – резервный. Всасывающий трубопровод является общим для всех насосов, количество нагнетательных коллекторов зависит от числа точек, в которые необходимо направить перекачиваемую жидкость. Каждый насос 2 имеет запорную арматуру на всасывающей и нагнетательной сторонах. При подобной обвязке (когда насосы работают «на коллектор») на каждом нагнетательном трубопрово-

де следует предусмотреть обратный клапан 3, предотвращающий вращение рабочего колеса насоса в обратном направлении при неожиданной остановке (например вследствие выхода из строя электродвигателя).

Узел компримирования включает следующие типы компрессоров: поршневые, ротационные, центробежные. В компрессорный агрегат большой производительности, предназначенный для сжатия газа до высоких давлений, входит следующее оборудование: компрессор, холо-

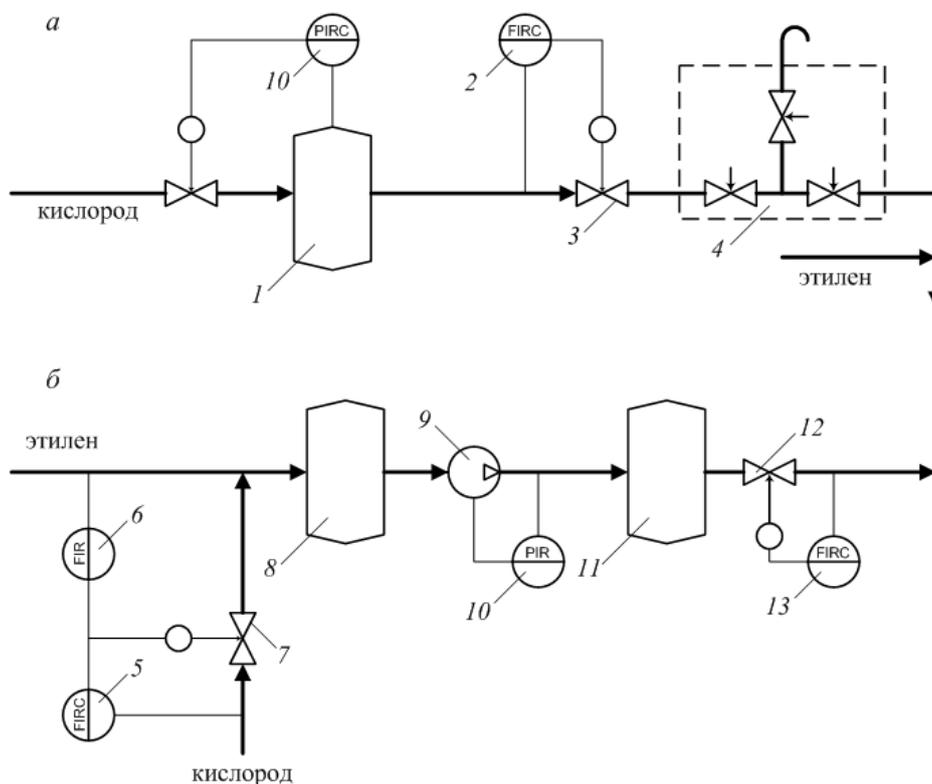


Рис. 5.2. Принципиальная схема дозирования кислорода на всасывание компрессора промежуточного давления (а) и на всасывание компрессора реакционного давления (б):

- 1, 11 – буферные емкости; 2 – расходомер кислорода; 3, 7, 12 – регулирующие клапаны; 4 – устройство для отсечки подачи кислорода от системы; 5 – расходомер этилена; 6 – регулятор соотношения потоков этилена и кислорода; 8 – емкость для приготовления этилен-кислородной смеси; 9 – дозирочный компрессор; 10 – регулятор давления; 13 – регулятор расхода

дильники газа, маслоотделители, гасители вибрации, масляные насосы, сборники масла и др. Компрессорный агрегат часто является частью технологической схемы производства полимеров и связан с ней с помощью всасывающего и нагнетательного газопроводов и ряда вспомогательных трубопроводов.

Узел дозирования инициатора. Дозирование кислорода при полимеризации этилена осуществляется на стадии его компримирования.

Возможны два варианта дозирования: на всасывание компрессора промежуточного давления (при давлении 1...2 МПа) или на всасывание компрессора реакционного давления (при давлении 25...30 МПа).

Принципиальная технологическая схема дозирования кислорода приведена на рис. 5.2.

Кислород из сети поступает через клапан, регулирующий давление, в емкость 1 (рис. 5.2 а), а затем через расходомер 2, регулирующий клапан 3, и устройство для надежной отсечки линии кислорода от линии этилена 4 направляется на смешение с этиленом.

Процесс полимеризации очень чувствителен к концентрации кислорода, поэтому дозирование кислорода должно быть стабильным.

Попадание кислорода в линию этилена или этилена в линию кислорода может привести к взрыву. Для предотвращения этого устройство 4 работает автоматически, таким образом, что отсечка происходит при прекращении потока этилена (например, при остановке компрессора) или при снижении давления кислорода в трубопроводе.

Схема дозирования кислорода на всасывание компрессора реакционного давления приведена на рис. 5.2 б. В этом случае в емкости 8 приготавливается этилен-кислородная смесь. С помощью расходомера этилена 5 и регулятора соотношения потоков этилена и кислорода 6 в емкости 8 всегда поддерживается постоянная концентрация кислорода в этилене в пределах 1...4 % (по массе) (при концентрации этилена более 6 % смесь становится взрывоопасной). Далее этилен-кислородная смесь сжимается дозирочным компрессором 9 до давления 25...30 МПа и через буферную емкость 11 и регулирующий клапан 12 вводится в трубопровод этилена. Концентрация кислорода в реакционной смеси регулируется в необходимых пределах регулятором расхода 13.

Для сжатия используются специальные мембранные компрессоры, в которых смазка не подается в этилен-кислородную смесь, что исключает опасность взрыва этой смеси.

Такой способ дозирования более удобен для регулирования процесса полимеризации, так как сокращается время от момента изменения дозировки до изменения концентрации кислорода в реакторе, однако он требует использования более сложного оборудования.

Объемная концентрация кислорода в реакционной смеси на входе в реактор составляет обычно 0,0015...0,0030 %.

Вакуумные установки. Многие процессы полимеризации проводятся под вакуумом. Обычно вакуумная установка состоит из вакуум-насоса, вакуумных аппаратов коммуникаций, арматуры и вспомога-

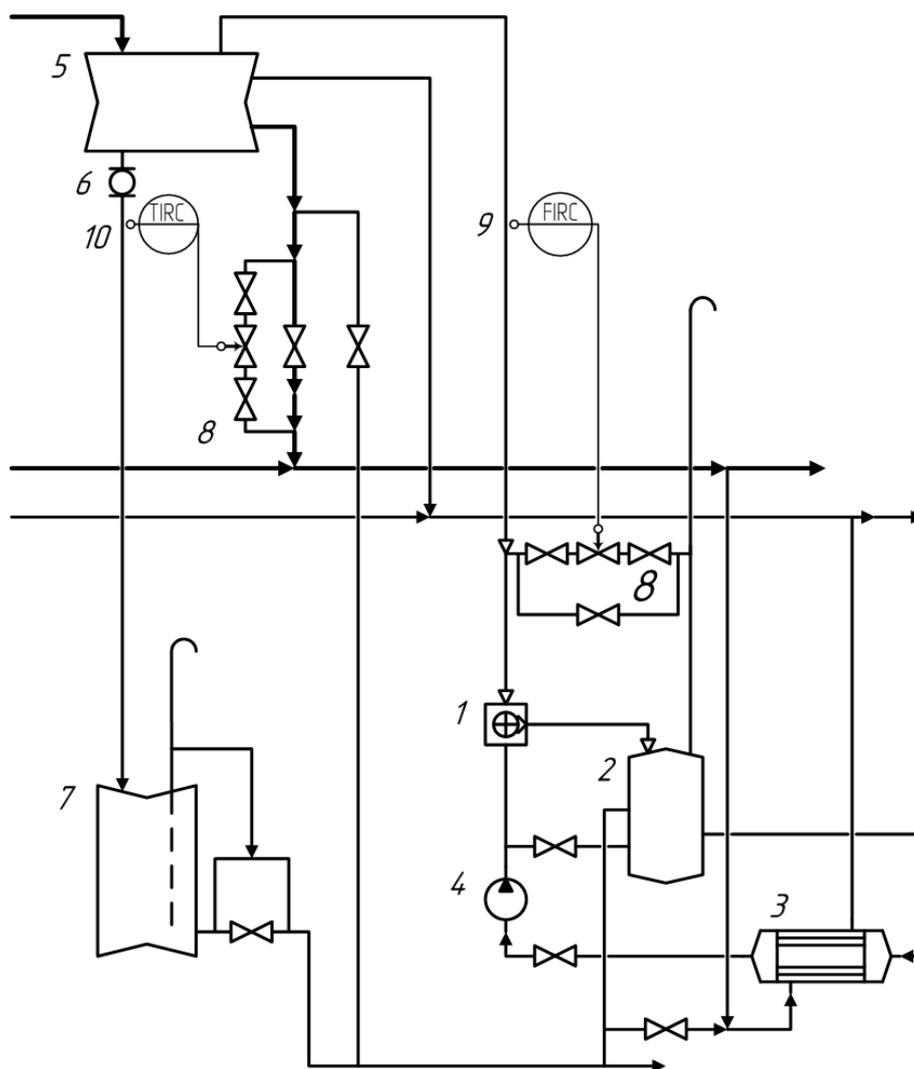


Рис. 5.3. Вакуумная установка с водокольцевым вакуум-насосом:
 1 – вакуум-насос; 2 – водоотделитель; 3 – холодильник рабочей жидкости;
 4 – циркуляционный насос; 5 – барометрический конденсатор; 6 – смотровой фонарь; 7 – барометрический сборник; 8 – гребенка регулирующего клапана;
 9 – диафрагма расходомера; 10 – термопара регулятора температуры

тельных приспособлений. В качестве вакуум-насосов используются компрессоры различных типов: поршневые, ротационные со скользящими пластинами (при откачивании сухих газов), ротационные с жидкостным поршнем (при откачивании больших количеств влажных паров, которые затем необходимо сконденсировать). Широко применяются также парэжекционные вакуум-насосы.

На рис. 5.3 изображена установка с водокольцевым вакуум-насосом 1. Отсасываемые пары поступают в барометрический конден-

сатор 5. В зависимости от свойств паров он может быть поверхностным, или конденсатором смешения. Барометрический конденсатор (а при использовании поршневого компрессора – вакуум-ресивер) устанавливается на высоте, позволяющей свободно отводить конденсирующуюся влагу без нарушения вакуума в системе. Эта так называемая барометрическая высота колеблется в пределах от 6 до 12 м. Сконденсировавшаяся вода стекает в барометрический сборник 7, откуда либо сливается в канализацию, либо откачивается для дальнейшего использования.

Ректификационные колонны. Основным элементом узла ректификации является ректификационная колонна. Колонны классифицируются следующим образом: по способу осуществления контакта между паром и жидкостью (1); по давлению, при котором проводится ректификация (2); по назначению (3) и по другим принципам.

1. Тарельчатые и насадочные колонны. Тарельчатые колонны подразделяются на колпачковые и бесколпачковые (сетчатые, решетчатые, дырчатые и др.). Насадочные колонны различают по типу насадки и по способу заполнения ею колонны.
2. Вакуумные, атмосферные и колонны, работающие под избыточным давлением.
3. Колонны промышленных установок, например термического и каталитического крекинга, ректификации сжиженных газов, отпарки легкокипящих и т. д.

Все перечисленные колонны могут применяться в непрерывных и периодических процессах.

На рис. 5.4 изображена схема установки для разделения двухкомпонентной смеси. Жидкость поступает в сборник 1, затем насосом 2 через теплообменник 3 и подогреватель 4 направляется в ректификационную колонну тарельчатого типа 5. При проектировании следует предусматривать несколько вводов питания колонны, так как это позволяет в условиях эксплуатации скорректировать неточности, допущенные при расчете, и учесть колебания состава сырья.

Подвод тепла в колонну осуществляется в выносном кожухотрубчатом кипятильнике 6, в межтрубное пространство которого подается водяной пар. Кипятильник, устанавливаемый, как правило, вертикально, располагается так, чтобы его верхняя трубная решетка была на 200...300 мм выше уровня жидкости в колонне.

Такое взаимное расположение колонны и выносного кипятильника, во-первых, создает оптимальные условия для естественной циркуляции испаряемой жидкости и, во-вторых, дает возможность поддерживать постоянный уровень жидкости в колонне и кипятильнике с помо-

шью только одного регулятора уровня, устанавливаемого на кубе колонны.

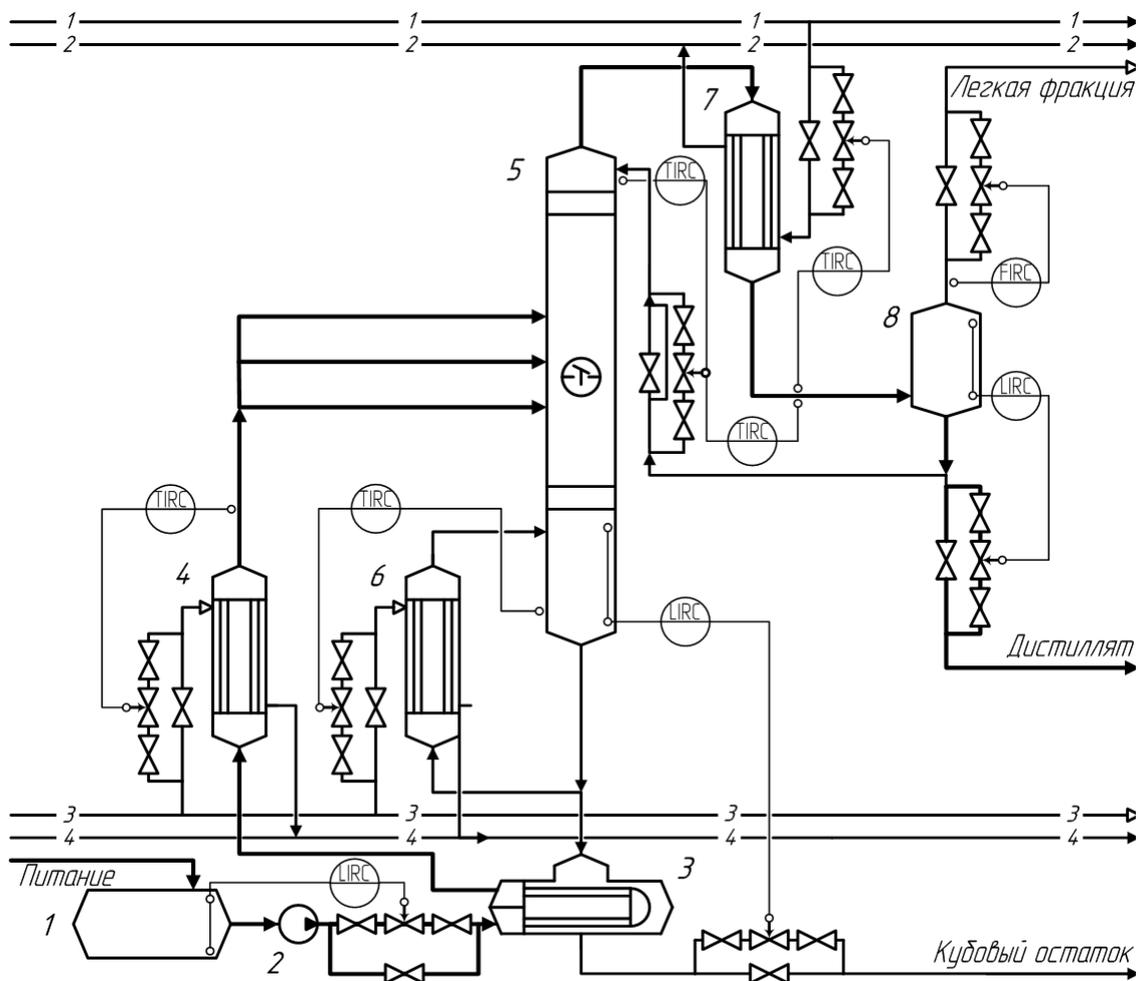


Рис. 5.4. Схема установки для разделения двухкомпонентной смеси:
 1 – промежуточный сборник; 2 – насос; 3 – теплообменник; 4 – подогреватель;
 5 – ректификационная колонна; 6 – выносной кипятильник; 7 – дефлегматор;
 8 – сепаратор

Конденсат водяного пара, подаваемого в кипятильник (обычно применяется «глухой» пар), через конденсатоотводчик выводится в общецеховую систему сбора конденсата.

Часть остатка непрерывно выводится из системы ректификации как целевой, промежуточный или побочный продукт. Обычно он имеет довольно высокую температуру, и поэтому предварительно направляется в теплообменник 3, в котором подогревается смесь, направляемая на ректификацию.

Узел абсорбции. Обычно процесс абсорбции применяется для разделения газов термического и каталитического крекинга, извлечения

ароматических углеводородов из газов пиролиза или продуктов реакции из циркуляционных газов, а также для очистки и сушки газов.

Как правило, процесс абсорбции сочетается с обратным процессом – десорбцией.

По конструкции абсорберы и десорберы во многом сходны с ректификационными колоннами. Они также подразделяются на тарельчатые и насадочные и могут работать под избыточным или атмосферным давлением и под вакуумом.

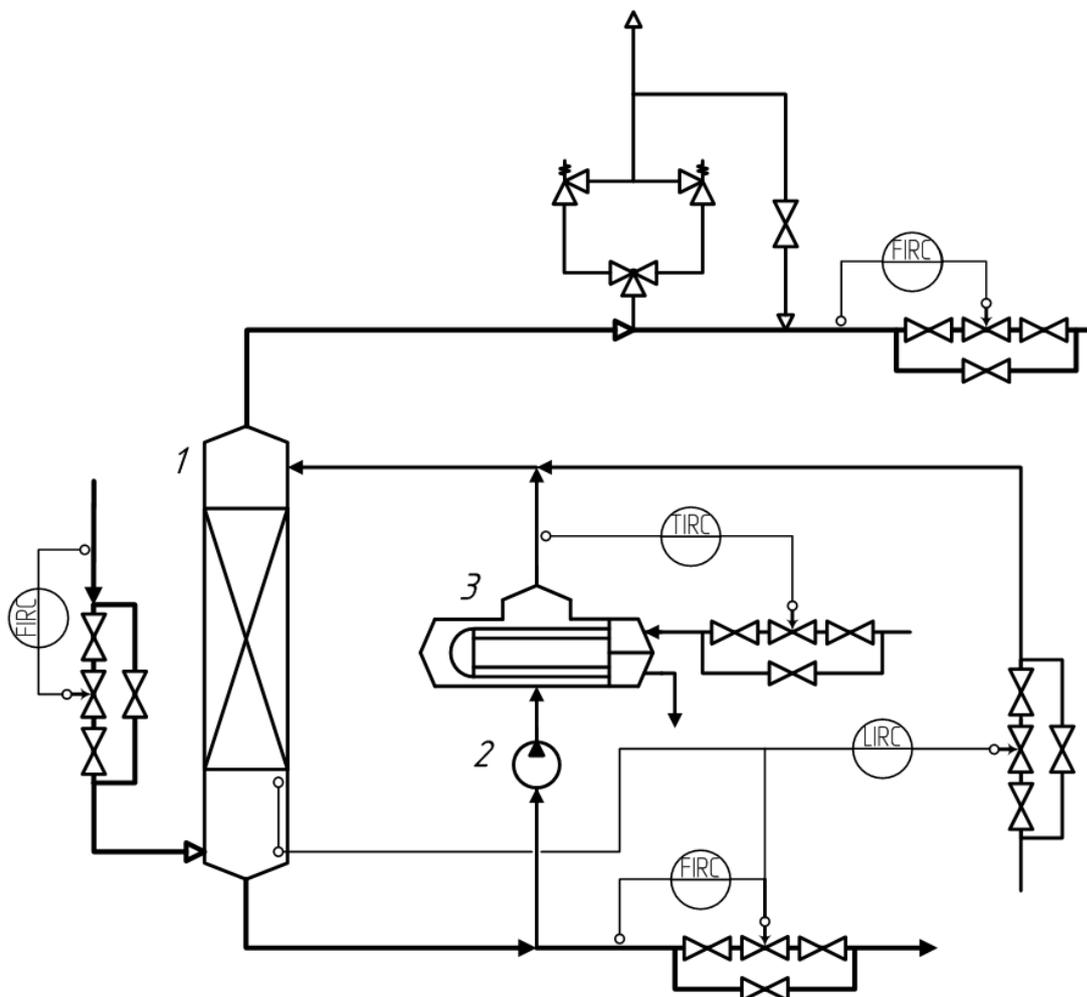


Рис. 5.5. Обвязка узла абсорбции:
1 – абсорбер; 2 – насос; 3 – холодильник абсорбента

В зависимости от назначения процесса и от свойств перерабатываемых продуктов в каждом конкретном случае схемы абсорбции имеют некоторые различия. В основном эти схемы сводятся к следующему (рис. 5.5).

Смесь газов направляют в нижнюю часть одного или нескольких параллельно работающих абсорберов, в верхнюю часть которых насосами подается вода или другая жидкость – абсорбент. Стекая вниз по тарелкам или насадке, вода насыщается одним или несколькими компонентами. Накопившийся внизу абсорбент после охлаждения смешивается с чистым абсорбентом и подается на орошение, а его балансовая часть выводится из системы.

Заданный уровень жидкости в аппарате поддерживается с помощью регулятора уровня или переливного штуцера. Наличие уровня предотвращает прорыв газа в жидкостную линию.

На абсорберах устанавливаются предохранительные клапаны (два клапана с переключающим вентилем). Размещать предохранительные клапаны следует как можно выше, на случай возможного выброса жидкости. Как и в узлах ректификации, линии выброса от предохранительных клапанов выводятся либо на факел, либо в атмосферу. Кроме аварийных сбросов, следует предусмотреть линии опорожнения, продувочные линии и штуцеры для отбора проб. Абсорбер, работающий под атмосферным давлением, может быть соединен с дыхательной системой цеха.

Если выделение поглощенных компонентов из насыщенного абсорбента намечается производить путем десорбции, абсорбент предварительно подогревается теплом отходящих потоков или паром, а затем подается в верхнюю часть десорбера, в нижнюю часть которого вдувается десорбирующий агент (например чистый компонент разделяемой смеси). Отпаренный компонент вместе с десорбирующим агентом направляется на дальнейшую переработку, а ненасыщенный абсорбент охлаждается в теплообменнике и снова подается в абсорбер.

Узел фильтрации. Фильтрование в производстве полимеров применяют для разделения суспензий полимеров на фильтрат и влажный осадок, для разделения суспензий вспомогательных веществ и растворов полимеров, для очистки расплавов полимеров от твердых и других включений. Интенсивность фильтрования зависит от свойств суспензии, получаемой на предыдущих стадиях технологического процесса. Поэтому необходимо создавать условия, обеспечивающие образование твердых частиц с пониженным сопротивлением осадка, уменьшающие возможность появления в суспензии смолистых, слизистых и слипающихся и коллоидных веществ.

Фильтровальное оборудование может работать при постоянном перепаде давления на фильтровальной перегородке или при постоянной скорости фильтрования. В зависимости от способа создания перепада давления фильтровальное оборудование можно разделить на фильтры и

центрифуги, а в зависимости от организации процесса на оборудование непрерывного и периодического действия.

В большинстве случаев применяемые на технологических установках фильтры – это герметичные аппараты с различными фильтрующими материалами внутри. В непрерывных схемах следует устанавливать не менее двух параллельных фильтров с тем, чтобы иметь возможность попеременной чистки каждого из них. Очистку фильтрующих поверхностей можно производить либо продувкой (сетчатые фильтры), либо встряхиванием (рукавные фильтры).

Для очистки газов, сильно загрязненных твердыми частицами, применяются системы, состоящие из нескольких ступеней очистки. Сначала газ поступает в аппараты сепарационного типа (расширители, циклоны), в которых происходит отделение наиболее крупных частиц. Далее следуют фильтры грубой очистки (размер ячеек фильтрующей сетки не менее 0,5 мм) и фильтры, имеющие очень мелкую сетку, либо заполненные различными пористыми материалами (стекловолокном, слоями шерстяной фланели, силикагелем и т. п.). Подобный узел изображен на рис. 5.6.

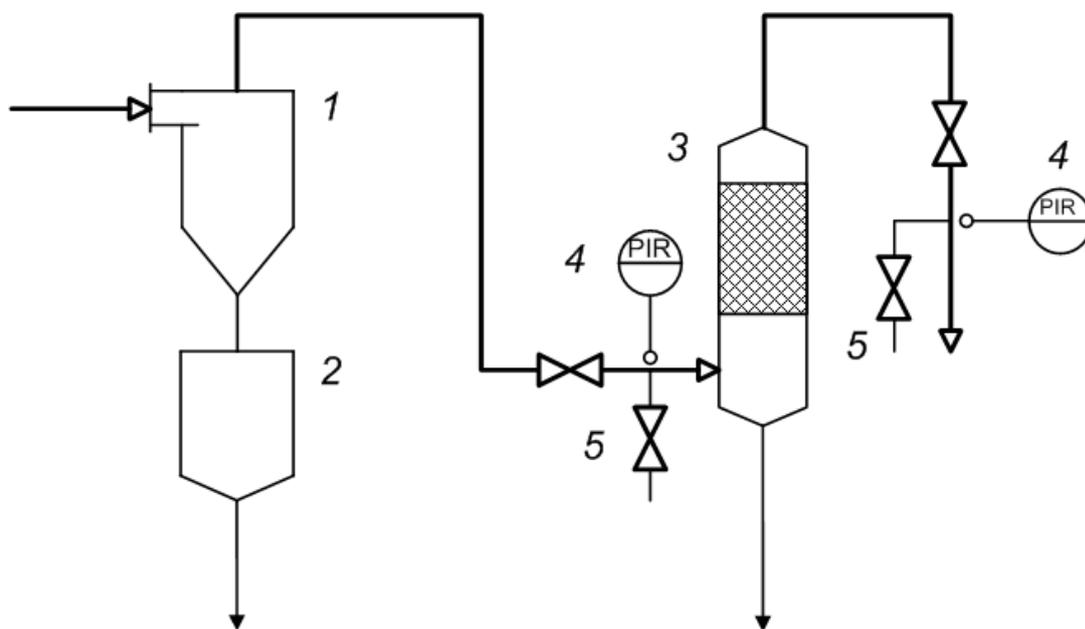


Рис. 5.6. Установка пылеочистки:
1 – циклон; 2 – бункер; 3 – сетчатый фильтр; 4 – манометры;
5 – продувочные краны

Узел реактора. Удачно разработанные конструкции и трубопроводная обвязка реактора во многом определяют успешное осуществление всего технологического процесса получения полимера. Трубо-

проводная обвязка каждого реактора зависит от характера проектируемого процесса (непрерывный или периодический), от присутствия катализатора или его свойств и от наличия предварительного смешения реагентов. На рис. 5.7 изображена схема трубопроводной обвязки одного из группы емкостных реакторов, работающих в непрерывном технологическом процессе.

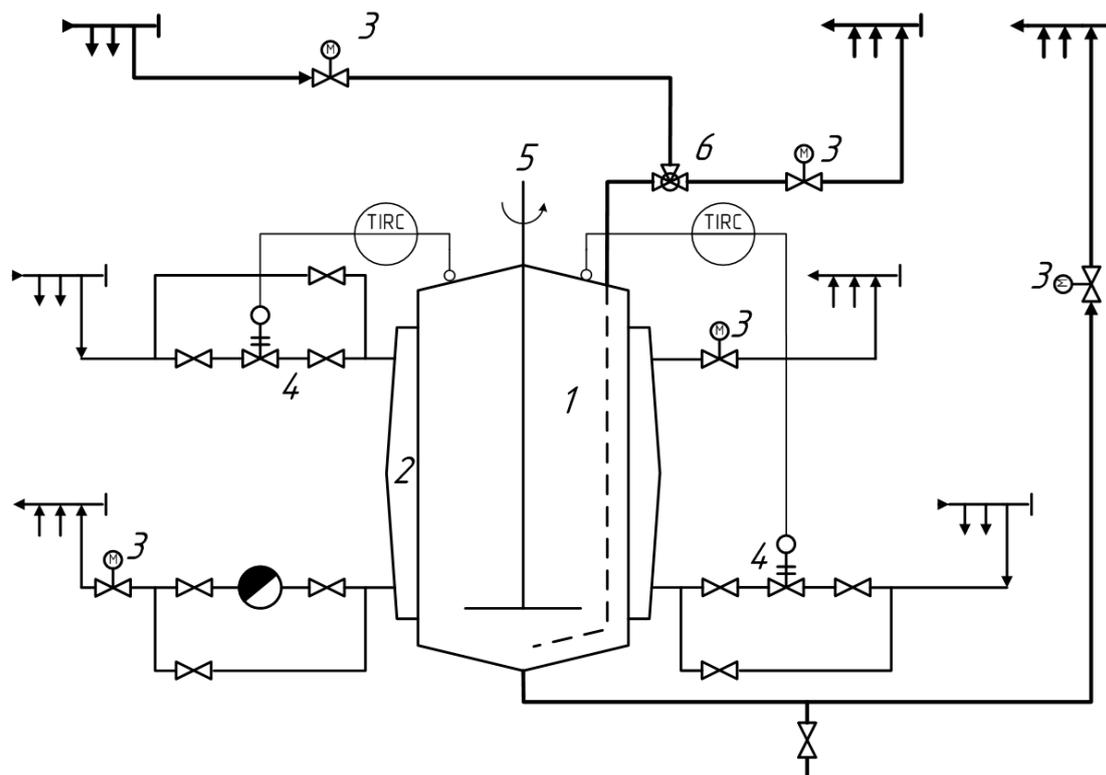


Рис. 5.7. Обвязка одного из группы реакторов периодического действия:
 1 – реактор; 2 – рубашка; 3 – задвижки с электроприводом; 4 – клапан регулятора температуры; 5 – мешалка; 6 – смеситель

В таких случаях предусматривается не менее трех реакторов. При этом в одном из них идет смешение и протекает реакция, в другом – наполнение, а в третьем – опорожнение. Для автоматического переключения реакторов с одного режима на другой на всех технологических трубопроводах установлена запорная арматура с электро-, пневмо- или гидравлическим приводом, срабатывающая в соответствии с заранее разработанной программой.

Реактор снабжен рубашкой 2. В начале процесса в нее подается пар. После начала реакции в рубашку подают охлаждающую воду для компенсации выделяющегося тепла.

5.3. Классификация технологических схем производства полимеров

Технологические схемы получения полимеров делятся на два типа:

- схемы с открытой цепью;
- схемы циклические (замкнутые).

Рассмотрим кратко эти схемы.

5.3.1. Схема с открытой цепью

Она состоит из аппаратов, через которые все реагирующие компоненты или один из них проходят лишь один раз (проточная система). Если степень превращения в одном аппарате невелика, то приходится последовательно включать в технологическую схему несколько однотипных реакторов – батарею аппаратов. Примером процесса с открытой цепью может служить технологическая схема производства листового полиметилметакрилата, представленная на рис. 5.8.

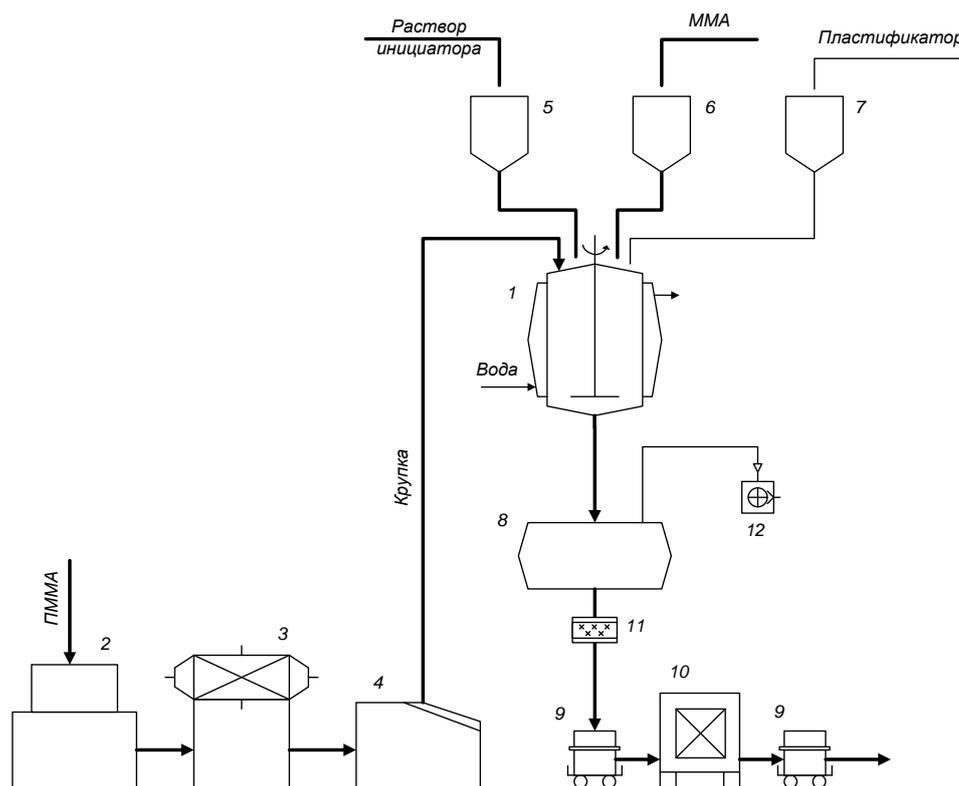


Рис. 5.8. Схема производства листового полиметилметакрилата:

- 1 – реактор; 2 – станок для получения крупки; 3 – шкаф для термообработки;
4 – ларь для крупки ПММА; 5 – мерник для инициатора; 6 – мерник метилметакрилата; 7 – мерник для пластификатора; 8 – вакуумизатор; 9 – формы;
10 – обогреваемая камера; 11 – фильтрующая перегородка; 12 – вакуум-насос

Технологический процесс производства полиметилметакрилата (ПММА) в массе в виде листового органического стекла включает ряд стадий: приготовление сиропа; изготовление формы из силикатного стекла; полимеризация сиропа в формах.

В реактор 1 загружают мономер, крупку (отходы ПММА), инициатор, пластификатор и краситель. В реакторе 1 происходит форполимеризация мономера до конверсии порядка 30 %. Полученный сироп сливают в вакуумизатор 8 и в течение 2 ч отсасывают воздух. Затем сироп сжатым воздухом пропускают через тканевый фильтр и заливают в формы 9, которые помещают в последовательно соединенные обогреваемые камеры 10 для окончательной полимеризации. Общая продолжительность процесса полимеризации зависит от толщины изготавливаемого листа ПММА и колеблется от 20 до 100 ч.

5.3.2. Циклическая схема

Циклическая схема предусматривает многократное возвращение в реактор исходного мономера. Типичным примером такой схемы может служить синтез полиэтилена высокого давления, полистирола в массе и

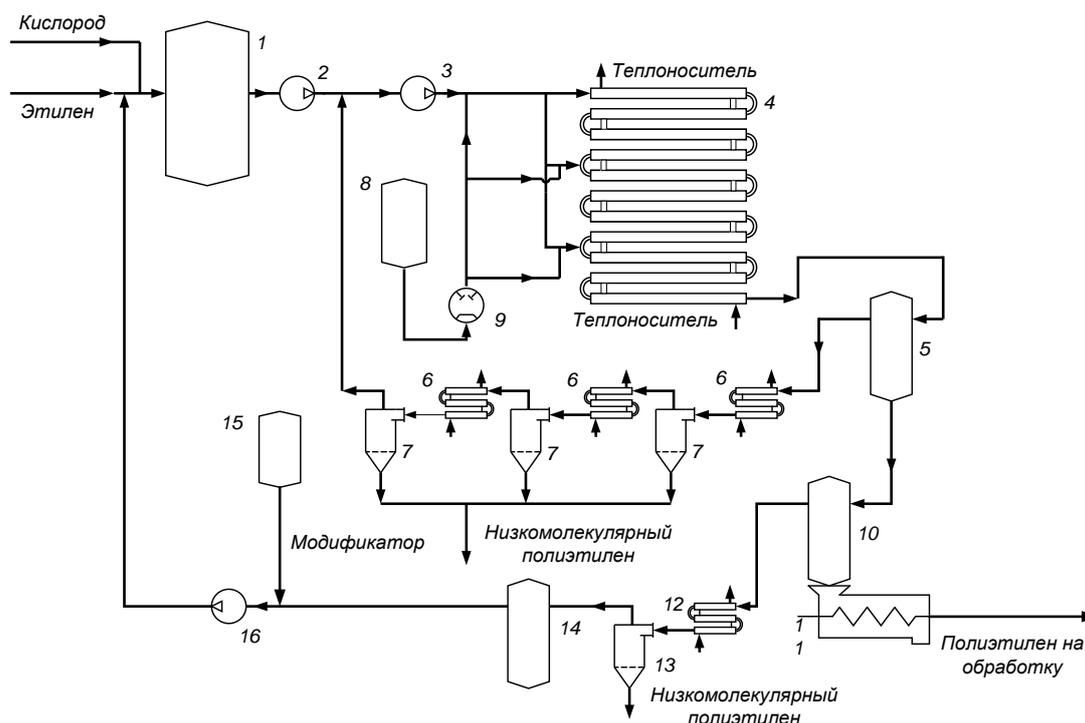


Рис. 5.9. Принципиальная технологическая схема установки синтеза ПЭВД:
 1, 14 – ресиверы этилена; 2 – компрессор промежуточного давления; 3 – компрессор реакционного давления; 4 – трубчатый реактор; 5 – отделитель промежуточного давления;
 6, 12 – холодильники; 7, 13 – циклоны; 8 – емкость для инициатора;
 9 – дозировочный насос; 10 – отделитель низкого давления; 11 – экструдер;
 15 – емкость для модификатора; 16 – бустерный компрессор

др. Например, за один цикл в реакторе полимеризации достигается небольшая степень превращения этилена в полиэтилен и поэтому в технологической схеме предусмотрен рецикл сырья, благодаря этому этилен многократно циркулирует через реактор. На рис. 5.9 в качестве примера приведена упрощенная технологическая схема получения полиэтилена.

Полиэтилен низкой плотности (высокого давления) производится блочной полимеризацией мономера. Этилен с установки газоразделения или хранилища подается под давлением 1...2 МПа и при температуре 10...40 °С в ресивер 1, где в него вводится возвратный этилен низкого давления и кислород в количестве до 0,002...0,006 об. % (при использовании его в качестве инициатора). Смесь сжимается компрессором промежуточного давления 2 до 25...30 МПа, соединяется с потоком возвратного этилена промежуточного давления, сжимается компрессором реакционного давления 3 до 150...350 МПа и направляется в реактор 4. Пероксидные инициаторы в случае использования их в процессе полимеризации вводятся с помощью насоса 9 в реакционную смесь непосредственно перед реактором. В реакторе происходит полимеризация этилена при температуре 200...320 °С. На данной схеме приведен реактор трубчатого типа, однако могут использоваться и автоклавные реакторы.

Образовавшийся в реакторе расплавленный полиэтилен вместе с непрореагировавшим этиленом (конверсия этилена в полимер 10...30 %) непрерывно выводится из реактора через дросселирующий клапан и поступает в отделитель промежуточного давления 5, где поддерживается давление 25...30 МПа и температура 220...270 °С. При этих условиях происходит разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена. Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя вместе с растворенным этиленом через дросселирующий клапан поступает в отделитель низкого давления 10. Этилен (возвратный газ промежуточного давления) из отделителя 5 проходит систему охлаждения и очистки (холодильники 6, циклоны 7), где происходит ступенчатое охлаждение до 30...40 °С и выделение низкомолекулярного полиэтилена, и затем подается на всасывание компрессора реакционного давления 3. В отделителе низкого давления 10 при давлении 0,1...0,5 МПа и температуре 200...250 °С из полиэтилена выделяется растворенный и унесенный механически этилен (возвратный газ низкого давления), который через систему охлаждения и очистки (холодильник 12, циклон 13) поступает в ресивер 14. Из ресивера сжатый бустерным компрессором 16 возвратный газ низкого давления (с добавленным в него при необходимости модификатором) направляется на смешение со свежим этиленом.

Полимеризация протекает в трубчатом аппарате или в автоклаве. Трубочатка состоит из прямых отрезков труб, соединенных последовательно друг с другом и снабженных рубашками. Длина его более 300 м. В свою очередь, автоклав – это емкостной аппарат с мешалкой и рубашкой для отвода тепла реакции.

5.4. Основные критерии создания непрерывных производств полимеров

Ниже будет показано, всегда ли непрерывный процесс так уж безусловно выгоден? Каковы те основные критерии, которые определяют целесообразность проектирования непрерывного производства полимеров?

Любой химико-технологический процесс производства полимеров представляет собой сочетание операций, связанных с химическим превращением вещества, и операций, имеющих чисто физико-химический характер, связанных с необходимостью выделения полимера. Физические процессы, например операции промывки, фильтрации, экстракции и т. д., сравнительно легко могут быть спроектированы непрерывными. А вот сами полимеризационные превращения и аппараты, в которых они осуществляются, требуют более детального рассмотрения.

Первостепенное значение в этом случае имеют кинетические закономерности, которые в основном сводятся к определению времени пребывания исходных веществ в реакторе. Если это время сравнительно мало и соизмеримо с продолжительностью операций загрузки и выгрузки периодического реактора (РПД), то переход на непрерывный процесс позволит сократить объем реактора и уменьшить расход энергии, как на перемешивание, так и на подогрев и охлаждение. В РПД большого объема неизбежны неравномерные пиковые нагрузки, которые требуют больших затрат энергии и расхода теплоносителей, в то время как в непрерывном процессе тот же суммарный тепловой эффект проявляется равномерно, и поэтому уровень энергопотребления значительно снижается. Однако в случае медленных химических реакций полимеризации или поликонденсации время пребывания исходных мономеров в реакторе значительно превышает продолжительность операций по загрузке и выгрузки. Тогда объемы аппаратов в периодическом процессе примерно равны объему реакторов в непрерывном процессе и заметных преимуществ непрерывный процесс не дает.

Имеется еще один фактор, который должен быть учтен при выборе непрерывного процесса. Этот фактор – производительность. Далеко немаловажным является то обстоятельство, что по трубопроводам непрерывнодействующей установки будут перемещаться потоки, состав-

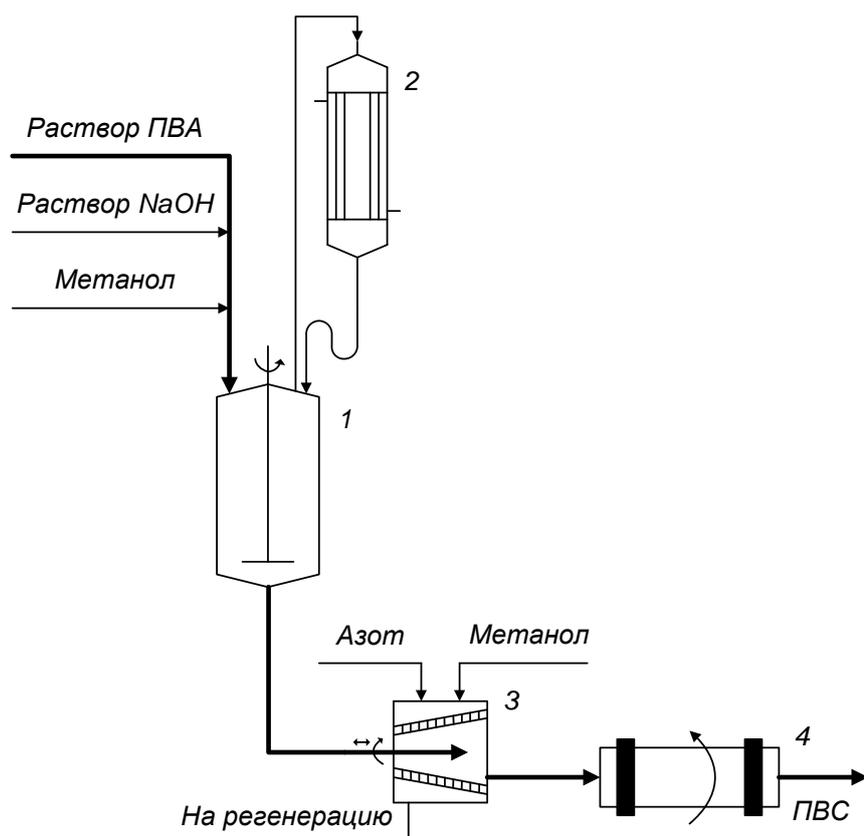


Рис. 5.10. Схема производства поливинилового спирта периодическим методом:
 1 – реактор омыления; 2 – холодильник; 3 – центрифуга; 4 – сушилка

ляющие $5 \dots 10 \text{ м}^3/\text{ч}$ или всего лишь десятки – сотни литров в час. В первом случае процесс будет устойчивым, возможные колебания производительности не окажут существенного влияния, тепло- и массообмен в аппаратах будет стабильным, исполнительные механизмы и датчики систем контроля и автоматики будут работать надежно. Во втором случае процесс будет неустойчивым из-за малых потоков. Незначительные колебания будут резко сказываться на тепло- и массообмене, а следовательно это скажется отрицательно на работе реакторного узла.

На рис. 5.10 и 5.11 приведены в качестве примера технологические схемы производства поливинилового спирта периодическим и непрерывным методами.

Технологический процесс производства ПВС периодическим методом заключается в омылении поливинилацетата. Раствор поливинилацетата (ПВА) в метаноле с концентрацией $28 \dots 33 \%$ поступает в реактор омыления 1 объемом $20 \dots 40 \text{ м}^3$, снабженный мешалкой, рубашкой и обратным холодильником 2. Омыление проводится $6 \dots 8\%$ -м метанольным раствором едкого натра, который вводится в реактор 1 порциями в

несколько приемов. Омыление ПВА проводится при 40...50 °С в течение 3...5 ч до содержания ацетатных групп 1...3 %. По мере омыления ПВА выделяется ПВС в виде порошка, нерастворимого в метаноле.

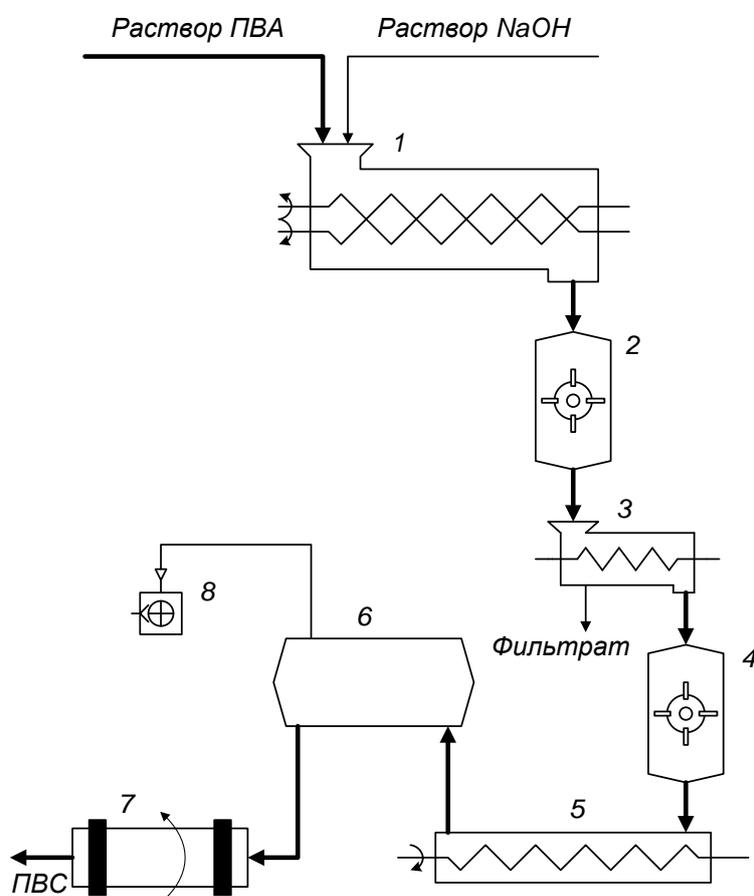


Рис. 5.11. Схема производства поливинилового спирта непрерывным методом:
 1 – аппарат для омыления; 2,4 – дробилки ножевого типа; 3 – отжимной аппарат;
 5 – шнековый транспортер; 6 – бункер; 7 – сушилка; 8 – вакуум-насос

Суспензию ПВС в смеси метанола и образовавшегося метилацетата подают на центрифугу 3 для отделения от жидкой фазы и промывки свежим метанолом. Порошок затем направляют в сушилку 4, где он сушится при 40...50 °С и давлении 0,02 МПа до содержания летучих 2...4 %, после чего его просеивают и упаковывают. Смесь метанола с метилацетатом поступает на регенерацию.

Технологический процесс производства ПВС непрерывным методом включает следующие стадии: омыление ПВА, дробление, отжим и промывка ПВС, сушка порошка (рис 5.11).

Раствор с 25%-м содержанием ПВА в метаноле, нагретый до 50 °С, шестеренчатым насосом подается на омыление в горизонтальный двухшнековый аппарат – омылитель 1. В него одновременно подают воднометанольный раствор в таком количестве, чтобы модуль ванны по

ПВА составил 1 : 3,5. Омыление ПВА при 50...60 °С продолжается 1...2 мин.

Суспензия образующегося ПВС непрерывно подается в дробилку 2, а затем в шнековый отжимной аппарат 3, фильтрат из которого после дополнительного фильтрования поступает в приемник и далее в аппарат для регенерации метанола. ПВС из отжимного аппарата переводят в дробилку 4, а затем шнековым транспортером 5 в бункер 6. Из бункера 6 ПВС, содержащий до 60 % летучих веществ, поступает в вакуум-гребковую сушилку 7 и после сушки при 50...60 °С выходит в виде белого порошка с содержанием летучих веществ 2...4 %. После просеивания порошок упаковывается в тару.

Промышленность выпускает два типа ПВС:

- полностью гидролизованный, содержащий 0,8...3 % ацетатных групп;
- не полностью гидролизованный, содержащий 8...27 % ацетатных групп.

5.4. Классификация оборудования для синтеза полимеров

Оборудованием называют технические устройства, предназначенные для создания условий, обеспечивающих требуемые технологические параметры (температура, давление, перемешивание реакционной массы и т. д.). Основным аппаратом для синтеза полимеров является реактор. Реакторы, применяемые в технологии синтеза полимеров, отличаются большим разнообразием типов, форм, размеров и конструкций. По конструктивным признакам все реакторы можно объединить в следующие группы: реакционные котлы, автоклавы, трубчатые реакторы, горизонтальные реакторы, ленточные реакторы, колонные реакторы, шнековые реакторы и др., конструкции которых будут представлены ниже.

Реакционные котлы

Реакторы с мешалками широко применяют для различных жидкофазных процессов. Такие реакторы выполняются в виде цилиндрических сосудов со съёмными крышками. Компоненты реакции могут смешиваться перед поступлением в реактор (так называемое перемешивание в объеме), в последнем случае котлы снабжаются перемешивающимися устройствами (мешалками). Вязкие системы перемешивают с помощью якорных и скребковых мешалок с малым числом оборотов, а вещества с небольшой вязкостью – с помощью турбинных мешалок.

Обогрев и охлаждение реагирующей массы в реакционном котле осуществляется с помощью рубашки (гладкие, змеевиковые, с вмятинами) или змеевика, помещенного внутрь реактора.

На рис. 5.12 показана наиболее распространенная конструкция реактора с мешалкой и рубашкой.

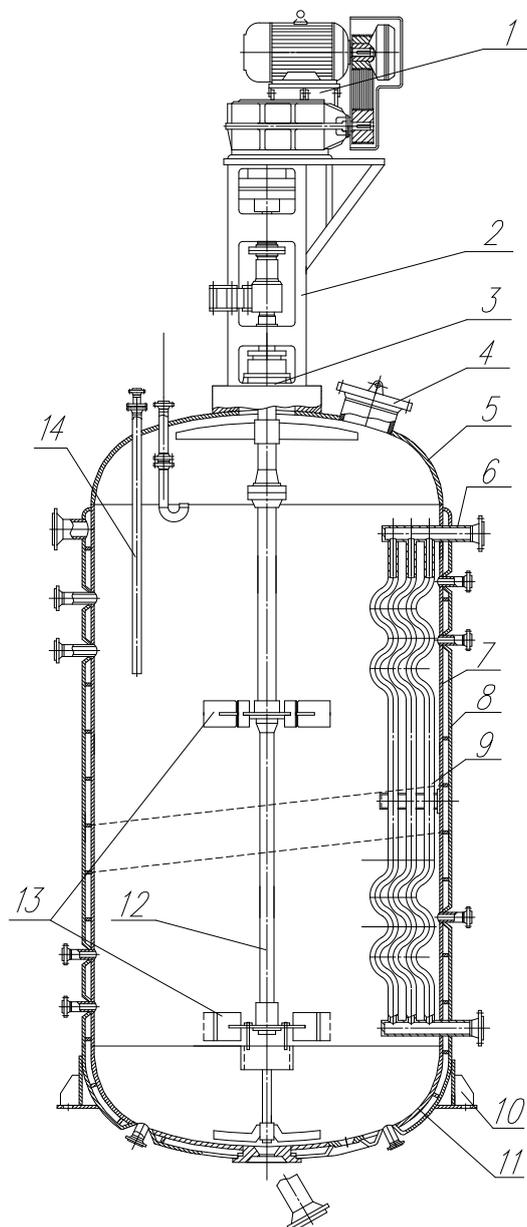


Рис. 5.12. Реактор для синтеза сополимера этилена с пропиленом:
 1 – мотор-редуктор; 2 – стойка; 3 – торцевое уплотнение; 4 – люк; 5 – крышка;
 6 – штуцер; 7 – обечайка; 8 – рубашка; 9 – волнорез; 10 – опора; 11 – днище;
 12 – вал; 13 – мешалка; 14 – гильза

Реактор состоит из корпуса 7 с эллиптической крышкой 5, мешалки 13, рубашки 8, редуктора с электродвигателем 1.

Отношение высоты к диаметру емкостных реакторов с мешалкой обычно принимают в пределах 1...1,6. Применять более высокие аппараты нецелесообразно вследствие неудовлетворительного перемешивания по его высоте.

При работе с вязкими системами и суспензиями применяют реакторы с коническим днищем. Наряду со сварными реакторами некоторое применение находят чугунные эмалированные аппараты с мешалкой.

Автоклавы

Это емкостные реакторы высокого давления. Они изготавливаются стальными литыми, коваными или сварными.

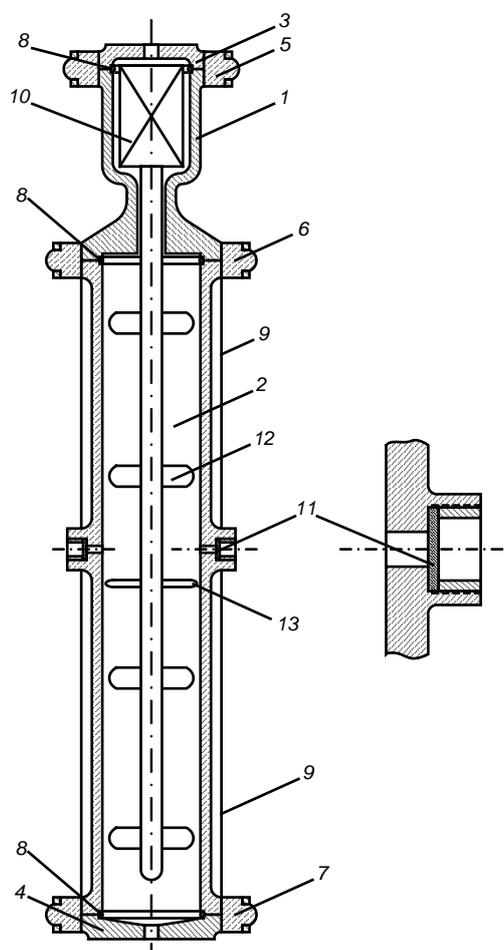


Рис. 5.13. Реактор-автоклав с лопастной мешалкой:

1 – электродвигатель; 2 – корпус реактора; 3, 4 – крышки плоские; 5, 6 – полумуфты;
8 – обтюратор; 9 – рубашка; 10 – электродвигатель; 11 – предохранительная мембрана;
12 – лопастные мешалки; 13 – перегородка

На выходе вала мешалки из крышки предусматривается уплотнение (торцевое) или используют двойное сальниковое уплотнение. На рис. 5.13 изображен стальной литой автоклав, рассчитанный на давле-

ние порядка 250 МПа и предназначен для полимеризации этилена по радикальному механизму.

Полимеризатор-автоклав представляет собой сосуд, состоящий из двух частей – корпуса электродвигателя 1 и собственно корпуса реактора 2. Реактор имеет две крышки 3 и 4. Корпусы между собой и крышки с корпусами соединяются разъемными полумуфтами 5, 6 и 7. Уплотнение соединений осуществляют тремя металлическими кольцами – обтюраторами 8 со сферической уплотнительной поверхностью. Корпусы автоклава имеют три съемные гладкие рубашки 9. Электродвигатель 10 установлен в корпусе и работает в среде этилена. В средней части автоклава установлены две разрывные предохранительные мембраны 11.

Реакционную массу перемешивают четыре лопастные мешалки 12. Мешалки съемные, они обеспечивают работу автоклава по однозонному или двухзонному вариантам. На валу мешалки, которую используют для двухзонного процесса полимеризации, установлена перегородка 13. Сравнительно небольшой зазор между перегородкой и корпусом автоклава позволяет вести полимеризацию в верхней и нижней зонах при различной температуре.

Горизонтальные реакторы

Примером такого рода реакторов является поликонденсатор для непрерывного синтеза полиэтилентерефталата, вид которого показан на рис. 5.14.

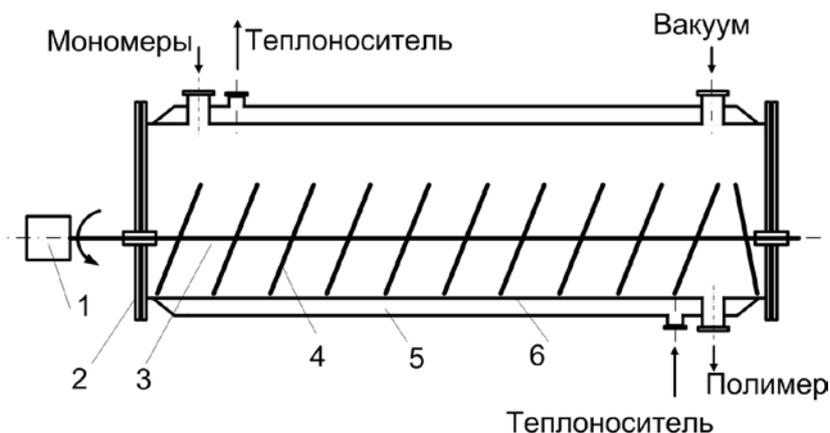


Рис. 5.14. Горизонтальный реактор для синтеза полиэтилентерефталата:
1 – привод мешалки; 2 – крышка; 3 – вал мешалки; 4 – диски; 5 – рубашка; 6 – корпус реактора

Реактор представляет собой цилиндрический горизонтальный сосуд, снабженный обогревающей рубашкой. Перемешивание и транспортировка массы вдоль корпуса реактора осуществляется вращающимися сетчатыми наклонными дисками 4. В реакторе обеспечен хороший по-

догрев массы и большая поверхность зеркала испарения, необходимая для полного удаления низкомолекулярного вещества.

Для этого реактор заполняют массой до оси мешалки. Процесс протекает в тонком слое. Масса покрывает тонким слоем диски и попадает в паровое пространство реактора, где создается разрежение. При этом достигается эффективное удаление низкомолекулярного соединения, которое выделяется в ходе реакции. Масса полимера с дисков удаляется скребками корпуса аппарата.

Реакторы пленочного типа

Реактор пленочного типа может быть выполнен в виде двух концентрических цилиндров с теплопроводными стенками (рис. 5.15).

Внутренний цилиндр выполнен в виде винта, который при вращении равномерно перемешивает реакционный слой и перемещает его вдоль оси реактора. Меняя скорость вращения внутреннего цилиндра, и следовательно время пребывания массы в реакторе, варьируют характеристики получаемого полимера.

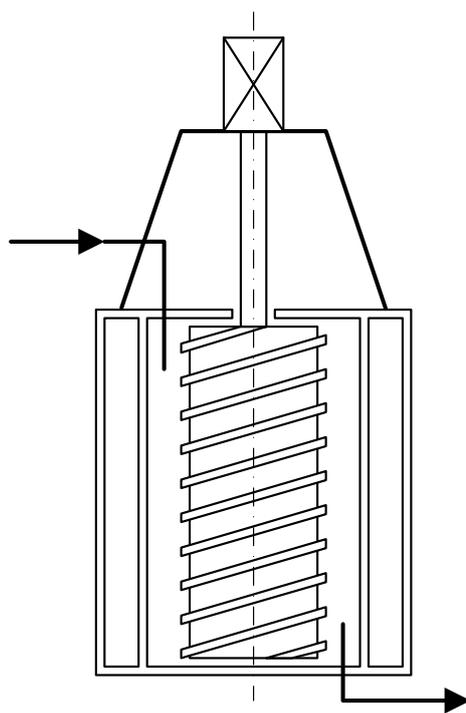


Рис. 5.15. Реактор пленочного типа из двух концентрических цилиндров

Реакционная смесь из реактора подается в испарительную камеру, находящуюся под вакуумом. Мгновенное расширение вызывает разделение реакционной массы на смолу и на побочные продукты реакции. Освобожденная от примесей смола непрерывно отбирается шнеком на охлаждение.

Колонные аппараты

На рис. 5.16 приведена колонна для синтеза фенолоформальдегидной смолы.

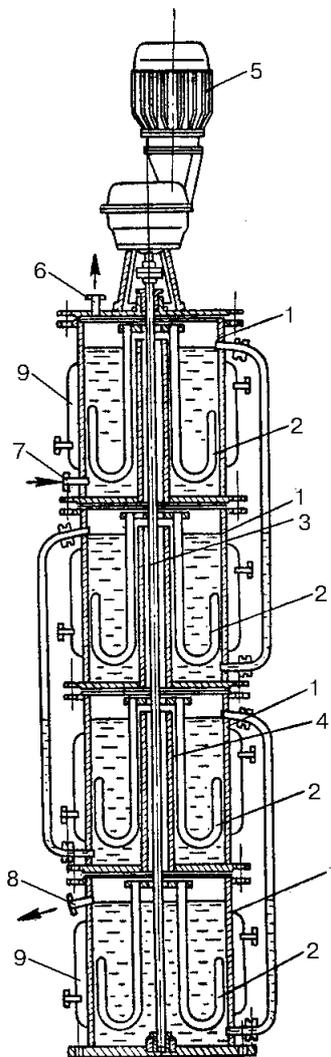


Рис. 5.16. Многосекционная колонна для синтеза новолачных смол непрерывным способом

Колонна состоит из расположенных одна над другой секций 1. Мешалки 2 всех секций имеют общий вал 3, который приводится в движение приводом 5. Вал мешалки свободно проходит из одной секции в другую через вваренные в днище каждой секции патрубки 4. Верхние их концы приподняты над уровнем реакционной массы.

Паровые пространства всех секций колонны сообщаются между собой и соединены штуцером 6 с общим обратным холодильником. Ввод реагентов осуществляется в верхний загрузочный штуцер 7, а вы-

ход готового продукта происходит через штуцер 8, расположенный в нижней части аппарата. Каждая секция колонны снабжена рубашкой 9.

Процесс конденсации протекает в каждой секции ступенчато и состав реакционной смеси изменяется от секции к секции.

5.4.6. Трубчатые аппараты

Метод полимеризации этилена в газовой фазе при высоком давлении и повышенной температуре в присутствии инициатора является основным способом производства полиэтилена высокого давления.

Процесс полимеризации осуществляется в трубчатом полимеризаторе. Он является наиболее типичным представителем аппаратов идеального вытеснения.

Конструктивной особенностью полимеризатора является небольшой внутренний диаметр его труб и небольшая толщина стенок, что обеспечивает большую поверхность теплообмена, приходящуюся на единицу объема полимеризатора, и позволяет осуществить интенсивный теплообмен. На рис. 5.17 показана конструкция трубчатого полимеризатора.

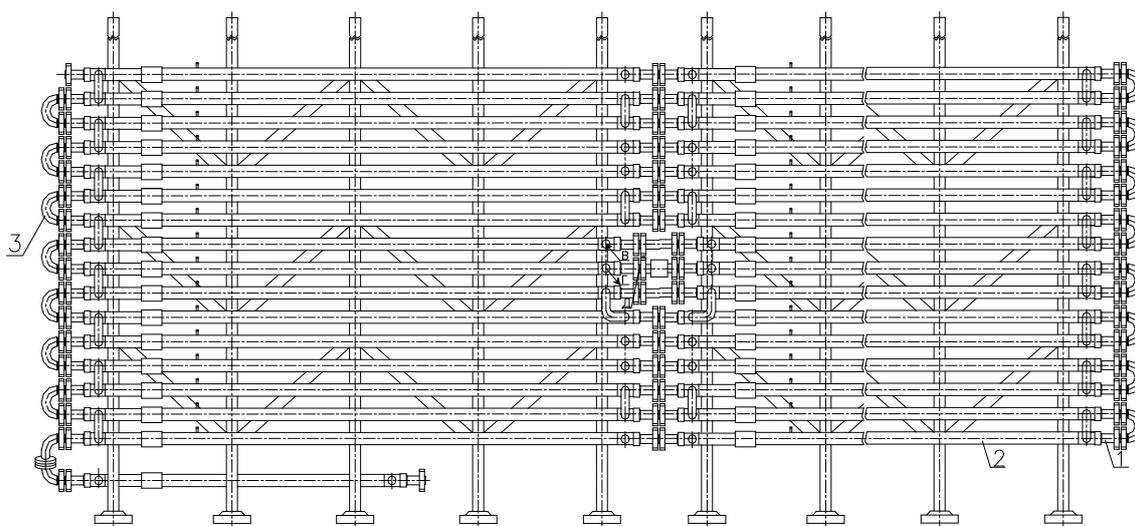


Рис. 5.17. Трубчатый полимеризатор:
1 – трубчатка; 2 – рубашка; 3 – калач

Труба 1 имеет длину 2...4 м при общей длине полимеризатора 57...100 м. Трубы заключены в рубашку 2 и соединены между собой двойниками или калачами 3.

Разработана конструкция полимеризатора производительностью 400...500 кг/ч полиэтилена с длиной трубчатки 350 м. Аппарат имеет 33 трубы с длиной 7886 мм каждая. Рабочее давление в реакторе –

145...150 МПа, расчетное давление в рубашке – 6,0 МПа. Материал труб, а также калачей и линз – сталь 20Х3МВФ, материал рубашки – Ст. 20.

Из других типов реакторов следует назвать реакторы, в которых проводится полимеризация в форме, в тонких слоях под действием радиационного и фотоизлучения, отверждение и вулканизация. Все эти процессы протекают без перемешивания в массе материала. Для них характерно фронтальное распределение зоны реакции по объему.

Помимо основного оборудования в технике используются такие аппараты, как теплообменники, ректификационные колонны, центрифуги, сушилки, насосы, компрессоры и т. п., сведения о которых можно найти в книгах по процессам и аппаратам химической технологии.

5.5. Заключение

Технологическая схема – это совокупность аппаратов и машин, предназначенных для получения полимерного материала с комплексом полезных свойств. Центральное место в схеме отводится реактору, так как от его типа зависит производительность и качество выпускаемого полимерного материала. В промышленности используются реакторы самых разнообразных форм и конструкций. Различия в конструкции реакторов определяются требованиями технологического процесса и свойствами обрабатываемых материалов, которые отражаются на решении их отдельных узлов и деталей (развитые поверхности нагрева, различные типы перемешивающих устройств), а также в оснащении этих реакторов дополнительными вспомогательными холодильниками, приемниками и т. п.

Глава 6. Введение в системный анализ полимеризационных процессов

Научной основой создания любых химических производств является системный анализ. Его сущность определяется стратегией, которая базируется на общих принципах, применяемых к решению любой системной задачи. К ним можно отнести четкую формулировку цели исследования и расчета поставленной задачи, реализацию этой цели, определение критериев эффективности решения задач, разработки развернутого плана исследований и расчета с указанием основных этапов и направлений в решении задачи. Ниже изложены основы системного анализа полимеризационных процессов.

6.1. Термины и определения

Одним из важнейших понятий в системном анализе является система. Система – это множество элементов, находящихся во взаимосвязи и образующих целостность и единство. В контексте этого термина процесс полимеризации можно рассматривать как сложную физико-химическую систему, функционирующую в реакторе конкретной конструкции и характеризующуюся наличием и взаимодействием химических, физико-химических, реологических, тепловых и гидродинамических явлений и эффектов.

Следует заметить, что система отличается двумя особенностями:

- сущность системы невозможно понять, рассматривая только свойства отдельных элементов; для системы важен способ взаимодействия элементов, выраженный в ее структуре;
- система функционирует обязательно во взаимодействии с окружающим миром; без понимания этого взаимодействия также невозможно понять ее сущность.

Системе свойственны расчлененность, иерархичность, наличие многих уровней организации.

Полимеризационные системы, которые мы будем рассматривать, это совокупность физико-химических процессов, происходящих в ней, а также средств для их реализации. Создание подобных систем, так же как и других химико-технологических систем (ХТС) осуществляется посредством решения двух задач: анализа и синтеза. Так, задача анализа сводится к построению некоторой системы сведений о функционировании химико-технологической системы в зависимости от принятой химической схемы и принятых технологических связей в этой системе. Результат анализа зависит также от значений конструкционных и техноло-

гических параметров, и следовательно от заданных свойств и показателей функционирования, имеющих оптимальное значение.

Для оценки оптимальных значений показателей вводится понятие критерия эффективности химико-технологической системы. При этом критерий эффективности функционирования ХТС – это числовая функциональная характеристика ее, обеспечивающая степень приспособленности ХТС к решению поставленных перед ней задач.

Для решения задач анализа необходимо в общем случае выполнение следующих основных этапов:

- технологический расчет ХТС или получение значений технологических параметров (температуры, давления и др.);
- технико-экономический анализ ХТС. Он заключается в получении экономических критериев эффективности функционирования ХТС или расходных коэффициентов, затрат на производство, а также получение сведений о себестоимости продукции;
- анализ работы системы с точки зрения устойчивости, надежности и безопасности работы.

6.2. Критерии оценки производственной системы

Производственная система полимеризационных производств при проектировании и эксплуатации ХТС оценивается по следующим критериям:

- критерий оценки степени использования сырья, а также энергии, качества выпускаемых полимерных материалов. Такими критериями на производстве являются: степень превращения исходных мономеров в полимеры, выход полимерного материала, энергетический коэффициент полезного действия;
- критерии оценки качества функционирования производственной системы. Такими критериями являются: надежность, устойчивость в аварийных ситуациях, степень соответствия выпускаемой полимерной продукции ГОСТам или ТУ;
- экологические критерии. К ним относятся степень загрязнения среды, количество выбрасываемых в атмосферу вредных отходов, а также экологические ГОСТы на выпускаемую продукцию;
- социально-психологические критерии. К ним относятся условия работы на производственных местах, степень автоматизации и механизации производственных процессов;
- экономические критерии, к которым относятся себестоимость, доход, маркетинговый характер и т. д. Маркетинговый харак-

тер отражает соответствие спроса и предложения полимерных материалов на рынке.

При проектировании и эксплуатации ХТС приходится выбирать режимы функционирования, при которых производственная система максимальным образом удовлетворяла бы всем видам вышеперечисленных критериев, а это не простое дело.

Как уже отмечалось ранее, системе свойственны иерархичность, наличие многих уровней организации, не является исключением и полимеризационная система. Ниже рассмотрим иерархическую структуру физико-химических явлений в процессах радикальной полимеризации.

6.3. Иерархическая структура физико-химических явлений в радикальной полимеризации

Сложной совокупностью физико-химических явлений отличается гетерофазная полимеризация, при которой образующийся полимер выделяется из первоначально гомогенной системы в виде новой конденсированной фазы с соответствующими морфологическими особенностями и протеканием реакции в нескольких фазах. В такой полимеризационной системе можно выделить пять уровней иерархии физико-химических явлений и эффектов:

- совокупность явлений на атомно-молекулярном уровне;
- эффекты в масштабе надмолекулярных или глобулярных структур;
- множество физико-химических явлений, связанных с движением единичного включения дисперсной фазы, с учетом химических реакций и явлений межфазного энерго- и массопереноса;
- физические процессы в ансамбле включений, перемещающихся стесненным образом в слое сплошной фазы;
- совокупность процессов, определяющих макрогидродинамическую обстановку в масштабе реактора.

В табл. 6.1 приведены уровни иерархии топологических пространств полимеризационной системы.

Первый уровень иерархии эффектов характеризуется физико-химическими взаимодействиями между молекулами инициатора, мономера и радикалов. Здесь происходит иницирование, включающее распад инициатора на два свободных радикала и образование первичных радикалов, рост цепи, обрыв цепи, передача цепи через мономер, растворитель, инициатор и другие передатчики цепи, разветвление цепи и т. п. Система считается химически однородной, т. е. идеально перемешанной на уровне индивидуальных молекул, а характер развития и про-

текания химических и физико-химических процессов определяется свойствами частиц.

Таблица 6.1

Классификация топологических пространств полимеризационной системы по иерархической структуре

Иерархический уровень	Характерные процессы и явления	Вид функционального оператора
I уровень	Атомарно-молекулярные явления	Уравнение химических реакций. Термодинамические соотношения
II уровень	Глобулярные явления	Уравнения сохранения масс, импульсов, энергий в микрообъеме
III уровень	Процессы около частиц	Уравнения, описывающие движение и взаимодействие между частицей и несущей фазой
IV уровень	Процессы в объеме, содержащем ансамбль частиц	Уравнения сохранения масс, энергий, получаемые осреднением по пространству
V уровень	Технологические процессы, протекающие во всем объеме реактора	Уравнения гидродинамики, материального баланса, теплового баланса и др.

Из внешних причин, влияющих на физико-химические взаимодействия между частицами первого уровня, существенный вклад вносят эффекты воздействия окружающей среды, т. е. эффекты вышестоящих ступеней иерархии ХТС. Они проявляются в виде кинетических, диффузионных, термодинамических и топологических эффектов типа воздействия активаторов и ингибиторов, образования донорно-акцепторных комплексов при радикальной полимеризации, вырожденной передачи цепи на компоненты среды, клеточных эффектов и эффектов «близости», индуктивных и мезомерных эффектов воздействия на свободные радикалы, изменения физико-химических свойств среды, межцепного обмена в полимерах, влияния фазовых переходов и т. д.

Второй уровень представляет совокупность физико-химических эффектов в масштабе глобул (агрегатов). Каждая глобула ведет себя как химическая однородная система, и если жидкость в реакторе состоит из глобул, то система называется полностью сегрегированной. Размер глобул ничтожно мал по сравнению с размерами реакционной зоны.

Под действием турбулентных пульсаций или массообмена и теплообмена агломераты будут постоянно взаимодействовать между собой. При этом результатами взаимодействия могут быть:

- столкновение агломератов друг с другом: слияние-дробление, усреднение составов, температур, физических свойств;

- массо- и теплоперенос в агломераты.

К третьему уровню иерархии можно отнести следующие явления. Элемент дисперсной фазы (капля мономера, полимер-мономерная частица), в которой протекают химические реакции как в объеме, так и на межфазной границе, движется в объеме сплошной фазы под действием сил Архимеда, инерционных сил и сил сопротивления, подвергаясь одновременно воздействию механизма переноса массы, энергии и импульса через границу раздела фаз. В качестве исходной причины возникновения потоков субстанций, обуславливающей всю совокупность явлений, составляющих механизм межфазного переноса, естественно принять неравновесность гетерогенной системы, которая делится на несколько видов: неравновесность по составу, неравновесность по температуре, скоростная неравновесность, т. е. несовпадение скоростей фаз. Потоки массы и энергии обуславливают изменение энтальпии сплошной и дисперсной фаз, а также вязкости, плотности, теплоемкости, состава, температуры и т.п.

К четвертому уровню иерархической структуры полимеризационной ХТС относятся следующие эффекты. Каждый элемент дисперсной фазы при стесненном движении включений в ограниченном объеме сплошной среды оставляет в ней турбулентный след. Под действием сил Жуковского вихри от отдельных следов взаимодействуют друг с другом, вызывая турбулизацию всей сплошной фазы. Поверхность включений, находящихся в зоне турбулентных следов, охватывается вихрями сплошной фазы и вовлекается в турбулентное движение. Так, изменение траектории движения включений обуславливает возможность их столкновения, коалесценции, и как следствие – перераспределение полей концентраций, температур и давлений внутри элементов дисперсной фазы.

Основными количественными характеристиками ХТС данного уровня иерархии являются нормальные и касательные напряжения, значения деформаций и скоростей деформаций, коэффициенты вязкости, диффузии, теплопроводности, скорости химических реакций и фазовых превращений и т. д.

Пятый уровень иерархической структуры эффектов ХТС составляет совокупность явлений, которые определяют так называемую гидродинамическую обстановку на макроуровне в аппарате. Эта совокупность явлений характеризует гидродинамическую структуру потоков в аппарате в целом (а не в отдельном локальном объеме).

Исходным фактором, определяющим специфику эффектов пятого уровня иерархии, служат конструктивные особенности реактора. К по-

следним можно отнести геометрические особенности реактора, тип перемешивания и т.п.

Каждый уровень иерархической структуры ХТС характеризуется соответствующей формой математического описания.

6.4. Иерархическая структура химического производства

Современное химическое предприятие состоит из большого числа взаимосвязанных подсистем, между которыми существуют отношения соподчиненности в виде иерархической структуры. При этом системы, относящиеся к более низкой иерархии и действующие совместно, выполняют все функции подсистемы, принадлежащей следующей, высшей ступени иерархии. В табл. 6.2 приведена иерархическая структура химического производства.

Как видно из табл. 6.2, иерархия химического производства – многоуровневая структура в плане ее организации и функционирования. Первую, низшую ступень иерархической структуры химического производства образуют типовые химические процессы и локальные системы управления ими. Каждый типовой процесс и взаимосвязанную совокупность типовых процессов рассматривают как систему или подсистему, имеющую некоторые входы и выходы.

Таблица 6.2.

Иерархическая структура химического производства

Уровень	Типовой пример	Назначение
5. Отрасль химической промышленности	Совокупность заводов данного округа	Получение и распределение продукции по назначению
4. Технологическая линия	Совокупность заводов, связанных между собой общей линией	Объединение заводов по сырью (синтез полимеров и переработка их продукции)
3. Химический завод	Совокупность цехов, объединенных общим сырьем	Объединение цехов по выпуску продукции.
2. Цеха	Совокупность отделений, выпускающих определенную продукцию (отделение подготовки сырья, полимеризации и т.п.)	Объединение типовых процессов
1. Типовой процесс	Реакторы и другая аппаратура	Преобразование вещества и энергии

На нижней ступени иерархии химического предприятия происходит структурное обогащение информации, характеризующей функционирование подсистем. Отличительной особенностью второй ступени иерархии химических производств является совокупность отделений, работающих по выпуску определенной продукции (например, полимера).

Высшая ступень иерархии – это совокупность заводов химической промышленности данного округа, производящих сырье, полимеры и т. п.

6.5. Три подхода к описанию полимеризационной системы

Поскольку система функционирует во взаимодействии с окружающим миром, то на нее оказывают воздействия различные факторы (входы системы) и, в свою очередь, она воздействует на окружающую ее среду. На рис. 6.1 показана схема внешних связей полимеризационной системы.

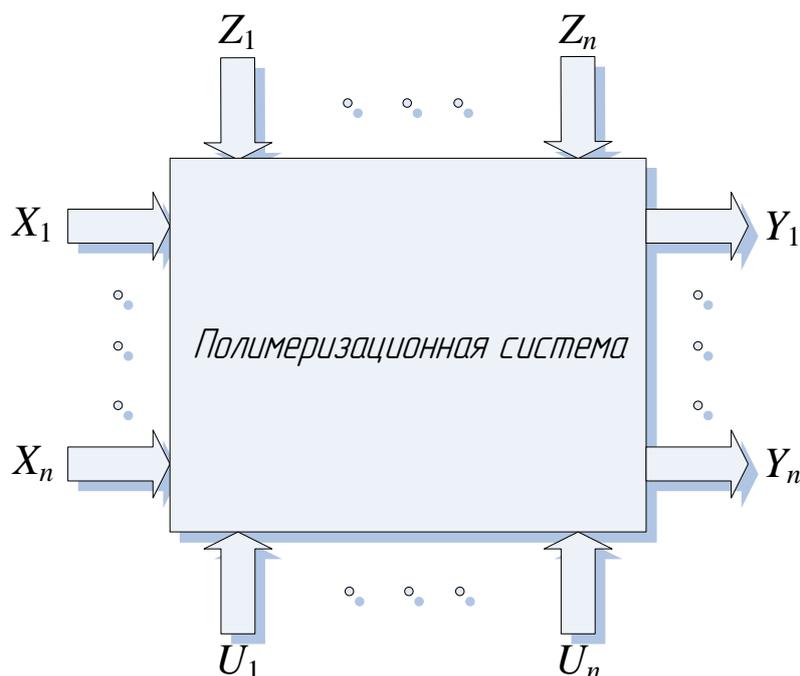


Рис. 6.1. Схема внешних связей системы

К входным параметрам относятся характеристики мономеров и инициаторов, растворителей и других компонентов системы. В результате химических, физико-химических преобразований в системе получают полимерные продукты, свойства, соотношение и состав которых являются выходными параметрами (Y).

Система подвергается возмущениям, которые могут отклонить выходные параметры от заданных регламентом значений. К возмущающим параметрам относятся, например, тепловой эффект реакции полимеризации, изменение соотношения компонентов на входе, интенсивность перемешивания и т. д. Для того, чтобы компенсировать возмущающие параметры и получить необходимые характеристики на вы-

ходе, используются параметры управления. К ним относятся расход реагентов, температура, тип теплоносителя, тип реактора и другие.

Если определены векторы входных (X), выходных (Y), возмущающих (Z) и управляющих (U) параметров, то для количественного описания полимеризационной системы может быть использована математическая модель, которая представляет собой совокупность уравнений, отражающих сущность явлений, протекающих в системе и связывающих выходные параметры с входными, возмущающими и управляющими параметрами, а также с конструктивными характеристиками оборудования.

В математическую модель полимеризационной системы входят следующие уравнения:

- кинетики и гидродинамики;
- теплообмена и массообмена для гетерогенных систем.

Например, для реактора смешения непрерывного действия были получены дифференциальные уравнения теплового баланса и материальных балансов по мономеру и катализатору для i -го реактора:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{M_i}}{d\tau} &= \frac{G_p}{V \cdot \rho} \cdot (C_{M_{i-1}} - C_{M_i}) - r_i; \\ \frac{dC_{\Pi_i}}{d\tau} &= \frac{G_p}{V \cdot \rho} \cdot (C_{\Pi_{i-1}} - C_{\Pi_i}) + r_i; \\ \frac{d\dot{O}_i}{d\tau} &= \frac{G_p}{V \cdot \rho} \cdot (\dot{O}_{i-1} - \dot{O}_i) + \frac{q}{\tilde{n}_p} \cdot r_i - \frac{\alpha_{\dot{O}} \cdot F}{V \cdot \rho \cdot \tilde{n}_p} \cdot (\dot{O}_i - \dot{O}_0); \\ \frac{dn_i}{d\tau} &= \frac{G_p}{V \cdot \rho} \cdot (n_{i-1} - n_i), \quad i = 1 \dots n; \\ r_i &= \begin{cases} A \cdot n_i \cdot \sqrt{C_{\dot{I}_i} - a} \cdot e^{-\frac{E}{K_{\dot{O}}}}, & \text{if } C_{\dot{I}_i} > a; \\ 0, & \text{if } C_{\dot{I}_i} = a. \end{cases} \end{aligned}$$

где $C_{\dot{I}_i}$, $C_{\dot{I}_i}$ – массовые концентрации мономера и полимера, масс. %; V – эффективный объем реактора, м³; G_p – расход реакционной среды (мономер и растворитель), кг/ч; ρ – плотность реакционной смеси, кг/м³; q – тепловой эффект реакции, кДж/кг; c_p – удельная теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг·К); α_T – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); F – поверхность теплоотдачи, м²; T_X – температура хладагента, К; n – число реакторов в каскаде.

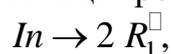
Система уравнений является математической моделью процесса и используется затем для расчета реактора смешения непрерывного действия.

6.6. Математическое описание полимеризационной системы

Математическое описание функционирования системы в общем виде представляет собой уравнение вида $Y = f(X, Z, U)$.

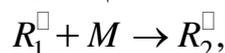
Вид такой функции можно получить из трех разных подходов. Первый из них называют структурным. Суть его заключается в следующем. Для создания математической модели системы прежде всего исследуют ее структуру – составляющие систему элементы и характер взаимодействия между ними. Применительно к технологическому процессу синтеза полимера это означает расшифровку его механизма. В результате получается схема процесса и его мысленная модель. Например, для полимеризации стирола была предложена следующая схема процесса, включающая следующие стадии.

Инициирование:



Скорость образования R_1^{\square} есть $r_{и}$.

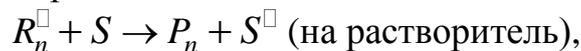
Рост цепи:



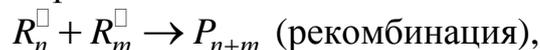
.....,



Передача цепи:



Обрыв цепи:



Скорость изменения концентрации R_n^{\square} :

$$\frac{dR_n^{\square}}{d\tau} = k_p \cdot C_M \cdot R_{n-1}^{\square} - k_p \cdot C_M \cdot R_n^{\square} - (k_s \cdot C_S + k_m \cdot C_M) \cdot R_n^{\square} - k_o \cdot R_n^{\square 2}.$$

Скорость расходования мономера:

$$-\frac{dC_M}{d\tau} = k_p \cdot C_M \cdot R_{n-1}^{\square} + k_p \cdot C_M \cdot R_n^{\square}.$$

Для длинных цепей вторым членом можно пренебречь.

Скорость образования неактивного полимера с длиной цепи n :

$$\frac{dP_n}{d\tau} = (k_s \cdot C_S + k_M \cdot C_M) \cdot R_n^{\square} + k_o \cdot R_n^{\square 2}$$

Решение этих уравнений дает изменение концентрации мономера, полимера и свободных радикалов как функцию времени реакции. Решение уравнений требует больших затрат времени даже с использованием быстродействующих ЭВМ. Обычно при расчете концентраций радикалов и полимера используют методы Рунге-Кутты с автоматическим выбором шага, предназначенные для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений.

Второй подход к описанию системы – эмпирический. Его называют также методом «черного ящика». В этом методе изменяют значения входов и определяют, как при этом изменяется отклик системы. Каждый акт – изменение входов и определение отклика – есть не что иное, как эксперимент. Проводя определенное число экспериментов, можно затем их результаты описать эмпирическим уравнением или системой эмпирических уравнений. Эти уравнения и будут математической моделью, которой можно затем воспользоваться для моделирования данной системы и управления ею. Например, вид функции при этом может иметь следующий вид:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + \dots + a_n \cdot X_n,$$

где $X_1, X_2 \dots X_n$ – переменные и $a_0, a_1 \dots a_n$ – коэффициенты.

Кроме кинетического и эмпирического методов математического описания системы, можно использовать третий метод – метод Монте-Карло. Он обычно применяется в том случае, когда механизм настолько сложен, что не поддается ни кинетическому, ни статистическому моделированию. Метод заключается в прямом моделировании на ЭВМ случайного процесса образования полимера. Кстати, его нельзя применять в технологических расчетах и автоматизированных системах управления, но он может оказаться полезным при фундаментальных исследованиях, в частности при проверке адекватности предложенного механизма реакции, выяснении вида ММР и т. д.

Сущность метода заключается в следующем. В память машины вводится исходная информация: механизм процесса полимеризации, величины кинетических констант, число свободных мономерных звеньев, число частиц инициатора, количество мономера и т. д. После этого

ЭВМ начинает моделировать процесс, выбирая из всех возможных стадий в соответствии с их вероятностями.

6.7. Моделирование полимеризационных процессов и их оптимизация

В последние годы все чаще специалисты используют математическое моделирование полимеризационных процессов, позволяющее провести расчеты оптимальных вариантов синтеза, сопоставить различные условия проведения процесса, конфигурации реактора и т. п. Например, на основе кинетического анализа удалось увеличить производительность реактора термической полимеризации стирола в массе на 60 % и на 10...30 % улучшилось качество продукта, повысилась его прочность и теплостойкость.

Ниже представлена схема разработки процесса синтеза полимеров с помощью математического моделирования.

1. Формулирование глобальной цели разработки.
2. Анализ предварительных данных и получение ориентировочных зависимостей для расчета и оценки:
 - кинетики, молекулярных свойств;
 - реологических, теплофизических и термодинамических свойств;
 - коэффициентов тепло- и массообмена.
3. Построение математических моделей и расчет вариантов технологических схем и аппаратуры, выбор наиболее перспективных вариантов.
4. Установление необходимости экспериментальных работ, их объема и способов проведения.
5. Создание экспериментальных установок.
6. Получение уточненных данных по следующим параметрам:
 - кинетике и термодинамике;
 - свойствам реакционных сред;
 - процессам тепло- и массообмена;
 - оценки принципиальной работоспособности вариантов аппаратуры и способов управления.
7. Уточнение математических моделей и способов расчета технологической схемы и аппаратуры.
8. Проверка достаточности полученных данных.
9. Выдача исходных данных для проектирования.

На первом этапе моделирование процесса включает выражение его в виде математической записи, связывающей основные параметры,

влияющие на процесс, с учетом граничных условий и затем составление алгоритма, необходимого для получения конечных уравнений связи между параметрами.

Второй этап математического моделирования заключается в том, что при помощи алгоритма изменяются различные параметры в необходимом направлении, выбираются оптимальные условия и устанавливается адекватность (соответствие) модели изучаемому образцу.

Одним из основных достоинств применения математического моделирования при разработке полимеризационного процесса является возможность осуществления его оптимизации. В общем случае под оптимизацией производства полимерных материалов понимают улучшение его качества, увеличение выпуска продукта и снижение затрат.

При оптимизации технологических процессов синтеза полимеров в качестве критерия оптимальности целесообразно принимать максимальную производительность с учетом требований к качеству получаемого полимера.

Методология оптимизации включает:

- выбор критериев оптимальности;
- установление ограничений;
- выбор оптимизирующих факторов;
- запись целевой функции.

Критерий оптимизации – это главный признак, по которому судят о том, насколько хорошо функционирует данный процесс, насколько хорошо решена задача оптимизации. Он должен удовлетворять следующим требованиям:

- должен быть единственным;
- выражаться числом;
- изменяться монотонно при улучшении качества функционирования системы.

Первое требование – самое тяжелое требование. Дело в том, что исследователя полимеризации интересует ряд выходов полимера, и он хочет, чтобы на каждом из них процесс был наилучшим. При постановке задачи оптимизации необходимо требовать достижения экстремального значения лишь одной величины. Таким образом, одновременно процессу не должно приписываться два или более критериев оптимальности, так как практически во всех случаях экстремум одного критерия не соответствует экстремуму другого. В этой связи правильная постановка задачи должна формулироваться так: получить максимальную производительность при заданной себестоимости или получить минимальную себестоимость при заданной производительности. В первом

случае критерий оптимальности – производительность, а во втором – себестоимость.

Критерий оптимальности должен выражаться числом. В противном случае сопоставление различных вариантов становится крайне затруднительным.

Третье требование означает, что оценивать объект можно по следующему принципу: чем больше критерий, тем лучше. Но ни в коем случае не по принципу – вот это значение критерия оптимально и отклоняться от него не следует.

Условия, которые необходимо соблюдать независимо от того, как их соблюдение повлияет на величину критерия оптимальности, называют ограничением. Что является ограничением?

При математическом моделировании процессов синтеза полимеров принципиальное значение имеет выбор пределов изменения параметров процесса – температуры, давления и концентрации. Повышение температуры, давления и концентрации реагентов приводит к повышению скорости процессов.

Одним из важнейших экономических показателей производства полимеров является себестоимость продукции, которая складывается из различных затрат (сырье, амортизационные отчисления, энергетические затраты, заработная плата и другие денежные расходы). Задача оптимизации обычно сводится к нахождению минимума функции:

$$F_B \cdot \sum C_{B_{i\alpha\delta}} = \sum \dot{I}_{i\alpha\delta} + \sum \dot{Y}_{i\alpha\delta} + \sum \dot{A}_{i\alpha\delta} + \sum C_{st\alpha\delta},$$

где F_B – мощность производства по целевому продукту B ; M , \dot{E} , A , Z – переменные затраты на исходные материалы, энергию, амортизацию оборудования и заработную плату в единице времени, соответственно.

Оптимизирующими факторами являются те из них, которые в процессе оптимизации относят к управляющим. Это те воздействия, которые применяют для оптимизации процесса. Остальные факторы при этом не регулируются, хотя их значения учитывают при определении оптимальных условий. Эти факторы фигурируют в задаче в качестве ограничений типа равенства. Если производство проектируется (оптимальное проектирование), то к числу оптимизирующих целесообразно отнести как можно больше факторов. На этой стадии регулировать факторы проще всего: регулирование (изменение значений) осуществляется не в действительности, а на математической модели. Поэтому здесь желательно найти оптимальное значение максимального числа факторов.

Однако задача оптимизации возникает и после пуска производства (опытное управление). При этом число оптимизирующих воздействий становится существенно меньше. Часть факторов исследователи

уже не могут менять. Таковы, например, размеры реакторов. Но и нецелесообразно теперь регулировать все остальные факторы. Дело в том, что чем больше управляющих факторов, тем сложнее система управления, сложнее ее математическая модель.

Согласно методологии оптимизации на первом этапе целесообразно рассмотреть задачу кинетической оптимизации, заключающуюся в определении наилучших условий проведения полимеризации, исходя только из природы самого процесса и его кинетики. Полученные в результате решения такой задачи оптимальные режимы проведения процесса следует рассматривать как идеальные эталонные режимы, к которым могут быть приближены реальные условия осуществления процесса по конкретной технологической схеме. Постановка задачи кинетической оптимизации обусловлена наличием в процессах полимеризации нескольких одновременно протекающих и конкурирующих реакций, вследствие чего выбор оптимального режима сводится к нетривиальному решению. Кинетические уравнения определяют динамическую модель процесса, в которой концентрации реагентов (обычно мономера и инициатора) рассматриваются в качестве фазовых координат (переменных состояния) управляемого объекта, а температура – в качестве управляющего параметра. Критерий максимальной производительности обычно дополняется требованиями к заданному качеству получаемого полимера. Более строгие требования к качеству полимера учитываются введением дополнительного уравнения, связывающего относительную молекулярную массу полимера с условиями его образования. В этом случае задача кинетической оптимизации сводится к вариационной задаче на условный экстремум. Решение задачи дает теоретически наилучший оптимальный температурный график проведения процесса в аппарате периодического действия или оптимальный температурный профиль в трубчатке или каскаде реакторов.

Следующим этапом является оптимизация технологического режима конкретного реактора или технологической схемы. Задача оптимизации сводится здесь обычно к определению оптимальных значений таких режимных параметров процесса, как температура в реакторе и концентрация во входном потоке. Модель полимеризатора включает в себя прежнюю систему кинетических уравнений процесса, дополненную уравнениями тепло- и массообмена для конкретного типа реактора. Температура в реакторе рассматривается теперь как фазовая координата, а в качестве истинных управляющих воздействий принимаются такие переменные, как температура теплоносителя, температура входного потока, входная концентрация инициатора. Требования к качеству получаемого полимера удобно учитывать путем наложения ограничений

на варьируемые режимные переменные. Математическая задача оптимизации сводится к задаче нелинейного программирования и заключается в отыскании экстремума функции нескольких переменных. Если процесс осуществляется в реакторе смешения непрерывного действия, то функция цели определяется некоторым конечным соотношением, в которое входят варьируемые режимные параметры. Если процесс осуществляется в реакторе вытеснения непрерывного действия, то функция цели определяется решением системы дифференциальных уравнений, в которой варьируются начальные условия. Типичным примером такой задачи является оптимизация многозонного реактора трубчатого типа.

6.8. Заключение

Научной основой создания полимерных производств является системный анализ. Центральное место в системном анализе занимает математическое моделирование. Математическое моделирование процесса на основе гидродинамики, кинетической информации, использования теплофизических констант позволяет провести расчеты оптимальных вариантов синтеза, сопоставить различные условия проведения процесса, конфигурации реактора и т. п. Математическое моделирование позволяет осуществить оптимизацию технологического процесса. Методология решения такой задачи базируется на критериях оптимизации, которые позволяют сравнивать между собой различные состояния процессов. В качестве критерия оптимизации обычно выбирают производительность реактора или себестоимость полимерного материала.

Глава 7. Общая характеристика промышленных способов полимеризации и поликонденсации

7.1. Общие положения

В промышленности реализуют синтез полимеров из низкомолекулярных соединений путем полимеризации и поликонденсации, а также из высокомолекулярных соединений путем полимераналогичных превращений.

Реакция поликонденсации имеет столь же широкое применение в промышленном синтезе полимеров, как и полимеризация. Столь же разнообразны и способы ее осуществления. Так, поликонденсацию проводят в твердой фазе, в расплаве, в растворе, в эмульсии, на границе раздела фаз, в матрицах. Ниже будут рассмотрены особенности существующих способов ведения технологических процессов, протекающих по различным механизмам.

Проведение любого технологического процесса в промышленных условиях складывается в общем случае из ряда этапов, основными из которых являются:

- подготовка сырья перед его химическим превращением (загрузка сырья, смешение компонентов, нагрев или охлаждение смеси, создание давления и т. д.);
- химическое превращение мономеров в полимеры;
- подготовка реакционной смеси к выделению полимера (охлаждение смеси, разделение фаз, выгрузка реакционной массы из реактора).

Проведение этих стадий во времени в общем случае может быть либо последовательным, либо одновременным. Кроме того, часть операций может проводиться одновременно, а часть – последовательно.

7.2. Подготовительная стадия процесса получения полимерных материалов

Полимерные производства потребляют разнообразные по природе и агрегатному состоянию основные и вспомогательные исходные вещества. Комплекс процессов и аппаратов, составляющих первую, подготовительную, стадию технологической схемы, предназначен для хранения, транспорта этих веществ по заводской территории и внутри цеха, а также для изменения параметров их состояния перед поступлением в реакционный аппарат.

Хранение и транспорт сырья и вспомогательных продуктов

Для хранения исходных веществ в промышленности используются различные по устройству и размеру резервуары, а транспорт их осуществляется по трубопроводам с помощью разнообразных машин. Так, хранение жидких и газообразных веществ производится на складе предприятия или на складах, обслуживающих группу цехов, а также на промежуточных складах и в цеховых хранилищах. В случае жидких веществ используют стальные резервуары, выполненные в виде горизонтальных и вертикальных цилиндрических сварных сосудов, емкость которых может достигать 2000 м³. Для хранения низкокипящих жидкостей и сжиженных газов находят применение сферические резервуары, рассчитанные на давление 1 МПа. Для хранения газов широко используются газгольдеры низкого или высокого давления. В тех случаях, когда имеется возможность сжатия газа, целесообразно использовать газгольдеры высокого давления, выполняемые в виде цилиндрических или сферических стальных сосудов емкостью до 250 м³ и устанавливаемые горизонтально группами, которые объединяются коллектором (газгольдеры высокого давления 15...16 МПа укладываются в грунт).

Транспорт жидких и газообразных веществ по трубопроводам осуществляется с применением разнообразных устройств и машин, создающих напор, необходимый для преодоления сопротивления трубопровода и давления в аппарате – приемнике. Перепад давления между сосудом, в котором хранится транспортируемая жидкость, и приемником в ряде случаев создается в результате понижения давления в приемнике. Такой подход находит применение как в периодических, так и в непрерывных процессах полимерной технологии, если аппарат, предназначенный для приема жидкости, рассчитан на работу в вакууме.

Для перемещения жидкостей используют различные насосы. Для точной дозировки жидкости, необходимой при осуществлении непрерывных процессов используются плунжерные насосы, обеспечивающие напор до 70 МПа при скорости подачи от 0,5 до 8...10 м³/ч. Кроме плунжерных насосов для перемещения суспензий агрессивных жидкостей пригодны одновинтовые насосы при давлениях нагнетания от 0,25 до 2,5 МПа. Центробежные химические насосы предназначены для перекачивания химически активных и нейтральных сред с водородным показателем $pH = 4...9$ и температурой до 165 °С. Насосы, проточная часть которых изготовлена из титана, предназначены для перекачивания жидкостей с водородным показателем $pH = 2$.

Перемещение газов по заводской территории чаще всего осуществляется турбокомпрессорами и турбогазовушками. Для перемещения

небольших количеств газа используются ротационные компрессоры разнообразных типов.

Перемещение газа в контуре высокого давления производится с помощью циркуляционных компрессоров. Более целесообразной является конструкция многоступенчатого центробежного компрессора.

Подготовка мономеров и вспомогательного сырья

В промышленности чаще всего приходится встречаться с операциями приема жидких, твердых и газообразных продуктов, операциями отмеривания, взвешивания, процессами растворения, перемешивания и т.п.

При приеме жидких продуктов в условиях Сибири и Крайнего Севера приходится иногда предусматривать предварительный подогрев продуктов в железнодорожной цистерне перед перекачкой, например, фенола, а в случае создания прицехового склада на открытой площадке предусмотреть необходимость постоянного подогрева емкостей.

При организации приема газообразных мономеров особое внимание уделяется удалению конденсированных фаз, например, фильтрованием, осушкой или наоборот, увлажнением. Так, например, для безопасной работы с ацетиленом в него добавляется водяной пар.

При приеме и удалении из цеха твердых продуктов особое внимание надо уделить механизации операций и процессам доставки материалов в цех, разгрузки и размещения в цехе, вскрытия тары и ее обработки, подготовки материалов к использованию, доставки материалов к технологическим аппаратам, дозировки, обработки и удаления твердых и сыпучих отходов производства, переработки твердых целевых отходов.

В некоторых случаях на стадии подготовки сырья приходится осуществлять процессы и операции по повышению качества сырьевых продуктов в связи с тем, что рецептурные требования технологического процесса к сырью превышают показатели ГОСТов или ТУ или в связи с тем, что мономеры бывают заправлены ингибиторами и стабилизаторами для хранения и транспортировки в соответствии с ГОСТом или ТУ. Обычно приходится применять процессы ректификации, абсорбции, сушки, фильтрации и т. п., а иногда и химические процессы, например гидрирование с целью удаления следов ацетилена, разложения перекисей, которые образуются при хранении ряда соединений и т. д.

Разгрузка и размещение материалов в цехе

При наличии саморазгружающихся транспортных средств (автосамосвалов, автопогрузчиков и т. п.) в цехе монтируются приемные бункеры, откуда с помощью подъемных устройств (норий, элеваторов и т. д.) грузы направляют в расходные бункеры. Для разгрузки автомашин и аккумуляторных тележек могут применяться такие средства, как выносные монорельсы, наклонные платформы, установки пневмотранспорта.

Сыпучие материалы и материалы, состоящие из мелких кусков, перемещаются по цеху с помощью транспортеров и шнеков разного типа. Материалы, загружаемые в тару (стеклянные и металлические банки, бумажные мешки, ящики) доставляются в цех в основном теми же средствами, что и бестарные.

Доставка материалов к аппаратам наиболее просто производится периодической загрузкой, причем используются краны, передвижные тали, тельферы. Для непрерывной загрузки используются конвейеры различных типов (ленточные, пластинчатые, скребковые, трубчатые), шнековые, секторные, тарельчатые и плунжерные дозаторы и т. д.

7.3. Типовые промышленные способы полимеризации

При проведении любого процесса синтеза полимеров весьма важной стадией является химическое превращение мономеров в полимер. Способ проведения процесса существенно влияет на качество получаемого полимера и на экономику процесса в целом. Ниже будут проанализированы особенности существующих традиционных методов ведения технологических процессов.

В технологическом синтезе полимерных материалов используются следующие методы полимеризации мономеров: в массе, в растворе, в суспензии и эмульсии.

Полимеризация винильных мономеров в массе

При этом методе винильный мономер (стирол, метилметакрилат и др.) находится в жидкой фазе в неразбавленном виде. При этом в систему часто вводят небольшие добавки разбавителей и модификаторов.

Механизм полимеризации может быть радикальным или ионным в зависимости от типа инициаторов. При этом различают гомогенные системы (полимер полностью растворим в мономере, в конце процесса в зависимости от глубины превращения система представляет собой расплав полимера или его концентрированный раствор) и гетерогенные (полимер образует отдельную жидкую или твердую фазу). В результате

полимеризационного процесса образуются полимеры линейного или разветвленного строения. Возможно получение всех трех типов сополимеров – статистических, блок- и привитых.

Вследствие больших значений вязкости реакционной системы процесс полимеризации в массе плохо поддается регулированию и в таких системах затруднен теплоотвод. Несмотря на это, полимеризация алкенов в массе получила широкое распространение в промышленности для производства линейных и разветвленных гомо- и сополимеров на основе этилена, стирола, метилметакрилата и других. Это связано с тем, что в массе достигается максимальная концентрация мономера, а следовательно и максимальная скорость полимеризации и часто максимальная степень полимеризации. Другое преимущество метода – отсутствие разбавителей, чем обеспечивается наибольшая чистота полимера, а также исключение аппаратуры, необходимой для рецикла разбавителя. С увеличением вязкости системы возрастают затраты мощности на перемешивание и изменяется профиль скоростей и характер движения потоков, больше выделяется тепла вследствие диссипации энергии от вращающихся поверхностей. Отвод тепла реакции и тепла диссипации энергии возможен несколькими способами. Так, теплоотвод через стенку эффективен при небольших объемах реакционной массы. В настоящее время в технологии синтеза полимеров применяют реакторы объемом 5...30 м³, что позволяет достигать годовой производительности около 5...10 тыс. т готового продукта. Поскольку с увеличением масштаба объем реактора растет как куб, а поверхность теплообмена как квадрат линейного размера, то для каждого типа полимеризационного процесса имеется предел, за которым отвести тепло через стенку нельзя. Этот предел зависит от теплового эффекта реакции и от скорости процесса. Удельный тепловой эффект полимеризации различных мономеров колеблется в пределах от 670 до 3900 кДж/кг. Например, для полимеризации стирола при коэффициенте теплопередачи 120...230 Вт/(м²·К) было подсчитано, что уже при объеме реакционной массы в 3 м³ и температуре 100...140 °С отвести тепло реакции через стенку становится невозможно.

Известен еще один метод отвода тепла за счет испарения реакционной среды с обратным холодильником. Температура испарения может регулироваться путем изменения давления или подбором растворителя. Скорость отвода тепла лимитируется рядом факторов, и прежде всего – пенообразованием. Кроме того, в такой системе нельзя работать с летучими катализаторами и другими летучими ингредиентами. При неэффективном перемешивании гидростатическое давление приведет к пе-

репаду температур кипения по высоте аппарата. Объем реактора при использовании этого приема возрастет в 2...3 раза.

В промышленности для получения полимерных материалов в массе используют разнообразные типы реакторов:

- реакторы вытеснения непрерывного действия;
- реакторы смешения непрерывного действия или каскад таких реакторов;
- полимеризационные формы;
- комбинированные установки.

Реакторы вытеснения. К этому типу реакторов относятся разнообразные трубчатые и колонноподобные аппараты, а также шнековые устройства. Теплосъем в них осуществляется через рубашку, в колоннах – дополнительно с помощью встроенных охлаждающих поверхностей различной конфигурации. Для реакторов этого типа характерно наличие градиента температур и концентраций по длине его. В производстве пластических масс и синтетического каучука в реакторах такого типа производят около 10 % полимеров, а в производстве волокон – до 30 %.

Реакторы смешения. К этим реакторам относятся разнообразные по конструкции вертикальные и горизонтальные емкостные аппараты, оборудованные различными перемешивающими устройствами: лопастными, турбинными, ленточными, дисковыми и шнековыми мешалками. Реактор такого типа может работать в периодическом режиме и в непрерывном режиме.

В настоящее время в производстве полимерных материалов и синтетических каучуков около 90 % материалов получают в реакторах с мешалками.

Полимеризационные формы. К этому типу относят различные периодически действующие устройства, в которых во время процесса полимеризации не происходит перемешивания реагентов и полимер получается непосредственно в виде готового изделия или полуфабриката (листы, трубы и др.)

Комбинированные установки. Они включают последовательно соединенные элементы реакторов смешения и вытеснения.

Таким образом, в целом полимеризация в массе является перспективным процессом при радикальном иницировании мономеров. Во многих случаях предельное значение вязкости системы удастся снизить, комбинируя такие методы, как перемешивание, введение специфического растворителя в количестве 10...30 %.

Ионная полимеризация в массе получила ограниченное применение. Высокие удельные скорости каталитического процесса позволяют

использовать низкие концентрации мономера. Исключение составляют, вероятно, процессы полимеризации с раскрытием цикла на малоактивных катализаторах (производство полиформальдегида из триоксана, полиэтиленоксида и др. в массе).

Технологический процесс производства полимера в массе в общем случае может включать следующие стадии:

- подготовка сырья;
- предварительная полимеризация;
- окончательная полимеризация;
- вакуум-экструзия;
- гранулирование;
- транспортировка;
- расфасовка и складирование готового полимера.

Полимеризация мономеров в растворе

Полимеризация мономеров в растворе включает собственно мономер, инициатор и растворитель. Начальная реакционная система может быть гомогенной или гетерогенной. Это практически единственный способ полимеризации газообразных мономеров на гетерогенных катализаторах. По сравнению с полимеризацией в массе этот метод имеет преимущество с точки зрения гибкости управления процессом, скоростей реакции и теплоотвода. Для мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму, эти преимущества в большинстве случаев недостаточны, чтобы сделать полимеризацию в растворе экономически выгодной для крупнотоннажного производства. Помимо дополнительных затрат на удаление реакционной среды, этот метод обуславливает ведение процесса с пониженной скоростью. Разбавление мономера приводит к получению полимера с меньшей молекулярной массой.

Методом радикальной полимеризации в растворе производят лаки, т. е. растворы относительно низкомолекулярных продуктов, олигомеры, а также ряд среднетоннажных полимеров специального назначения: полиакрилаты, поливинилацетат, фторированные полимеры и др.

Значительно более важную роль процессы в растворе приобрели в ионной полимеризации. Благодаря относительно большим скоростям ионных процессов проблема повышения концентрации мономеров для увеличения ее не играет здесь существенной роли. В то же время практически всегда можно подобрать растворитель, достаточно инертный к реакциям передачи цепи. Обычно в этих процессах используются бензины и другие алифатические углеводороды, толуол, бензол и др.

Во многих случаях мономеры в условиях проведения процесса находятся в газообразной форме, каталитическую систему обычно растворяют или суспендируют в инертном растворителе. Затем в реактор, где интенсивно перемешивается реакционная среда, непрерывно или периодически подают газообразный мономер под избыточным давлением, которое может меняться в достаточно широких пределах. Мономер при этом растворяется в реакционной среде и полимеризуется.

Наиболее часто для ведения процесса полимеризации в растворе используются реакторы смешения. Разбавление мономера растворителем позволяет относительно легко регулировать температурный режим процесса в реакторах с внешним теплоотводом. При относительно низких скоростях процесса реакцию ведут или в реакторах периодического действия или непрерывно в каскаде последовательно соединенных реакторов смешения. Высокие скорости полимеризации при ионном иницировании в газожидкостном (гетерофазном) варианте процесса позволяют проводить реакцию в одноступенчатом реакторе смешения. Например, при полимеризации формальдегида скорость реакции столь высока, что стационарная концентрация формальдегида в растворе близка к нулю, и процесс протекает в диффузионной области относительно мономера.

Полимеризация в дисперсных системах

Полимеризация мономеров в дисперсных системах нашла широкое применение в промышленности главным образом для проведения радикальной полимеризации и сополимеризации. При этом следует различать суспензионную и эмульсионную полимеризации. Так, суспензионная полимеризация винильных соединений проводится в водной среде в присутствии инициаторов, которые растворимы в мономере, но не растворимы в воде. При перемешивании в реакторе исходной массы мономер диспергируется в воде, образуя дисперсию, в которую для придания устойчивости вводят стабилизаторы, такие как поливиниловый спирт, крахмал и др.

Суспензионная полимеризация. При полимеризации в водной суспензии реакционная система представляет собой множество микрореакторов, в которых процесс протекает в массе. Из-за малых размеров блока отношение его поверхности к объему велико, и отвод тепла реакции протекает без затруднения. Регулируя отношение полимерной фазы к водной, можно контролировать температурный режим процесса с высокой точностью. В начальной стадии реакции система представляет собой эмульсию капель мономера в воде. Эмульсия эта нестабильна и существует за счет интенсивного перемешивания. Образование полимера

в ходе процесса приводит к повышению его концентрации в каплях мономера и увеличению их вязкости. Суспензия, как таковая, образуется только тогда, когда конверсия достигает примерно 70 %.

Суспензионная полимеризация, проводимая в изотермических условиях, позволяет получать более однородный продукт, чем полимеризация в массе. Обычно ее проводят при температурах ниже 100 °С, но применение повышенного давления позволяет повысить температуру до 150 °С. Гибкое регулирование температуры процесса имеет решающее значение, например, при полимеризации винилхлорида, при которой молекулярная структура полимера необыкновенно чувствительна к изменению температурного режима.

Устойчивость суспензии на начальных стадиях процесса относительно мала, при нарушении температурного режима возможна коагуляция частиц, сопровождающаяся ухудшением теплоотвода и автоускорением реакции. Это приводит к весьма неприятным в технике последствиям – образованию твердого неплавкого блока в объеме реактора. Кинетика суспензионной полимеризации описывается теми же уравнениями, что и полимеризация в массе.

Недостатком процесса суспензионной полимеризации является его многостадийность, наличие значительного количества сточных вод, требующих очистки, а также трудность перевода его на непрерывный режим работы.

Эмульсионная полимеризация. В качестве инициаторов процесса используют персульфаты калия или аммония, пероксид водорода, а также окислительно-восстановительные системы. Применение последних позволяет проводить полимеризацию мономеров при более низких температурах и с большими скоростями. В качестве окислителей обычно применяют пероксид водорода, персульфат калия, органические гидропероксиды. Восстановителями служат соли металлов переменной валентности, сернистые соединения и многие другие вещества. На активность инициаторов существенное влияние оказывает pH водной среды. В качестве регуляторов pH используются буферные вещества – фосфаты, карбонаты и др., количество которых составляет от 0,25 до 1 %.

Полимеризация проходит в мицеллах с высокой скоростью и полимеры имеют большую молекулярную массу.

Недостаток этого метода – загрязнение продукта следами эмульгатора и другими добавками, необходимость отделения водной фазы, отмывки от компонентов реакционной среды, сушки и первичной переработки. Наиболее широко применяется этот метод в производстве синтетических каучуков.

Особенности полимеризации в дисперсной среде диктуют применение реакторов с эффективными перемешивающими устройствами и внешними поверхностями теплообмена. Процесс обычно ведут периодически в реакторах смешения, объем которых может достигать десятков кубометров, а для проведения непрерывных процессов используют каскады последовательно расположенных реакторов смешения, число которых достигает для некоторых производств синтетических каучуков 20 и более.

Таким образом, методы проведения полимеризации алкенов могут быть весьма различными: в массе, растворе, в суспензии или эмульсии. Каждый способ имеет свои характерные особенности, аппаратное оформление также различно. Выбор способа проведения процесса определяется совокупностью свойств и требований к полимеру, а также кинетическими закономерностями.

7.4. Технические способы проведения поликонденсации

Реакция поликонденсации имеет столь же широкое применение в промышленном синтезе полимеров, что и полимеризация. Столь же разнообразны и способы ее осуществления. Так, поликонденсацию проводят в твердой фазе, в расплаве, в растворе, в эмульсии, на границе фаз, в матрицах.

Для получения высокомолекулярных продуктов необходимо сохранять эквимольное соотношение реагирующих веществ, предотвращать побочные реакции функциональных групп, термодеструкцию полимера, а в случае равновесных процессов – возможно более полно удалять из сферы реакции низкомолекулярные вещества.

Поликонденсация в расплаве

Этот способ проведения реакции применяют в том случае, когда один из мономеров представляет собой твердое вещество и не разлагается при плавлении. Температуры, при которых проводят поликонденсацию в расплаве, обычно достаточно высоки, и поэтому реакцию необходимо проводить в инертной среде азота или CO_2 во избежание возможного окисления, декарбоксилирования, деструкции и других побочных реакций. В ряде случаев реакцию проводят при пониженном давлении для облегчения удаления низкомолекулярного вещества. Удаление побочного продукта значительно затрудняется на заключительных стадиях процесса, поскольку при этом существенно возрастает вязкость реакционной системы, как и при полимеризации алкенов в массе. В условиях проведения реакции образующийся полимер находится в расплаве

и его выгружают из реактора горячим, пока он не застыл, иначе его удаление будет весьма сложным. В большинстве случаев горячий расплав прямо из реактора подают в аппараты последующей переработки полимера методами экструзии, литьем под давлением и т. п.

Поликонденсацией в расплаве в промышленности получают полиамид-6,6 и полиэтилентерефталат.

Поликонденсация в расплаве имеет ряд технологических преимуществ. Прежде всего, это высокая концентрация мономеров, которая обуславливает большой съём продукции с единицы объема реактора, что обеспечивает достаточно высокую производительность оборудования.

Весьма существенным преимуществом способа является отсутствие «лишних» компонентов, например растворителя. Поэтому производство полимеров по этому методу становится малоотходным производством, в котором отсутствуют сточные воды. Это относится к варианту, когда катализатор поликонденсации не удаляется из полимера. В противном случае могут появиться сточные воды.

Одним из наиболее существенных технологических недостатков поликонденсации в расплаве является большая энергоёмкость процесса (большие расходы тепловой энергии на получение полимера). Это связано с довольно высокими температурами процесса (около 200 °С) и его значительной продолжительностью.

Также недостатком поликонденсации в расплаве является трудность получения полимеров с высокими молекулярными массами. Это связано с тем, что вязкости расплавов полимеров очень велики и их перемешивание требует значительных затрат энергии.

При осуществлении процесса по непрерывной схеме возникают трудности, связанные с тем, что по ходу процесса реакционная масса проходит ряд аппаратов с различными параметрами. Довольно сложным является переход реакционной массы из одного аппарата в другой.

Итак, анализ преимуществ и недостатков метода поликонденсации в расплаве позволяет определить его наиболее целесообразное использование в промышленности.

Поликонденсация в растворе

При поликонденсации в растворе, помимо исходных мономеров и катализатора присутствует растворитель. Реакцию можно проводить при невысоких температурах, при которых тепло- и массоперенос осуществлять проще, чем при поликонденсации в расплаве. Присутствие растворителя в системе снижает молекулярную массу образующегося полимера и уменьшает также скорость реакции. Проведение поликон-

денсации в растворе обеспечивает более равномерное распределение тепла в реакционной смеси по сравнению с реакцией в расплаве, понижение вязкости среды, а следовательно повышение скорости диффузии реагентов и интенсивное удаление низкомолекулярных продуктов реакции. Молекулярная масса полимеров возрастает, если полимер хорошо растворим в подходящем растворителе.

В ряде случаев реакцию в растворе проводят в присутствии катализаторов. Это дает возможность понизить температуру реакции и предотвратить многочисленные побочные процессы.

Этот метод приемлем для получения термостойких полимеров, которые невозможно синтезировать конденсацией в расплаве из-за их высоких температур плавления. Названный метод создает хорошие условия для отвода тепла реакции вследствие разбавления мономеров, что, в свою очередь, позволяет избежать протекания некоторых побочных процессов, развиваемых при повышенных температурах. В некоторых случаях получаемый по этому методу раствор полимера можно использовать для получения пленок, покрытий, лаков.

В большинстве случаев для проведения поликонденсации в растворе можно применять типовое химическое оборудование, вследствие этого реакция мономеров в растворе может конкурировать с поликонденсацией в расплаве как по стоимости всего процесса, так и по затратам на оборудование.

Выделение полимера из реакционного сиропа требует проведения ряда операций, что делает процесс более громоздким. Это фильтрация порошка полимера, его промывка, сушка и т. д., а также операция регенерации растворителя и подготовка его к повторному использованию. Именно от успешного проведения этой операции зависит рентабельность промышленного процесса поликонденсации в растворе.

К недостаткам процесса относится также малая производительность оборудования, обусловленная использованием мономеров в сравнительно малых концентрациях, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимеров.

Эмульсионная поликонденсация

Технологические особенности эмульсионной поликонденсации обусловлены ее двойственной природой: с одной стороны, это процесс в гетерогенной среде, с другой – протекание процесса как бы в растворе, т. е. каплю эмульсии можно рассматривать как аналог реактора в случае поликонденсации в растворе. В каждой из этих фаз эмульсионной системы создаются благоприятные условия для оптимального протекания каждой реакции, составляющей процесс поликонденсации. Благодаря

этому процесс поликонденсации в такой двухфазной системе протекает особенно успешно.

Важным технологическим преимуществом эмульсионного способа поликонденсации являются хорошие условия для отвода тепла реакции и массообмена. Кроме того, эмульсионные системы маловязкие, что позволяет перекачивать их обычными способами, например центробежными насосами.

Принимая во внимание и высокие скорости реакции, можно сказать, что это один из наиболее производительных способов получения поликонденсационных полимеров.

Для успешного проведения реакции в эмульсии необходимо интенсивное перемешивание. Наиболее сложной задачей при эмульсионной поликонденсации является обеспечение дозирования мономеров с необходимой точностью (не менее 0,5 %), что требует использования особых дозирующих устройств.

Наиболее трудоемкими операциями в этом методе синтеза полимеров является регенерация и возврат растворителя. Оптимальная организация именно этой стадии определяет экономическую эффективность всего технологического процесса получения полимеров в эмульсии.

Межфазная поликонденсация

Технология получения полимеров осуществляется на границе раздела фаз реакционных сред. Она включает в себя предварительное растворение мономеров в соответствующих растворителях и смешение полученных растворов. Образовавшийся полимер выделяют из реакционной смеси, промывают, регенерируют водную и органическую фазы и возвращают их в процесс.

Основным достоинством межфазной поликонденсации является возможность проведения процесса при комнатной температуре. Этот способ является энергетически выгодным.

При проведении межфазной поликонденсации возникают следующие дополнительные трудности:

- обеспечение интенсивного смешения растворов реагентов в условиях, исключающих налипание выделяющегося полимера на внутренние части;
- организация максимального возврата реакционных фаз после регенерации в процессе.

Важной стадией технологического процесса получения полимеров является регенерация растворителя и возврат его в процесс.

Таким образом, рентабельность и целесообразность создания межфазного процесса определяется, прежде всего, оптимальной технологией вспомогательных операций.

Поликонденсация в твердой фазе

Этот метод синтеза полимеров не получил широкого распространения из-за технологических недостатков, а именно: использование высоких температур и большая продолжительность процесса. Последнее обстоятельство делает этот способ получения полимеров малопродуктивным.

7.5. Примеры аппаратного оформления производства полимеров

В производствах различных типов полимеров имеется много общего, хотя каждый метод обладает своими характерными особенностями. В этой связи ниже рассмотрим взаимосвязь процессов и их характерные особенности и комплектование аппаратов в технологические схемы производства полистирола. Высокомолекулярный полистирол в промышленности получают разными способами: в блоке, суспензии, эмульсии, в присутствии инициаторов и без них.

Блочная полимеризация стирола

Полистирол по этому методу получают в реакторах колонного типа (с полной конверсией) и в батареях реакторов (с неполной конверсией). Технологическая схема производства блочного полистирола в каскаде реакторов смешения включает следующие стадии: полимеризация стирола, удаление и ректификация непрореагировавшего мономера, грануляция продукта (рис. 7.1).

Как видно из рис. 7.1, стирол из емкости 1 дозировочным насосом подается через теплообменник 2. Он обеспечивает предварительный подогрев стирола до 40 °С. Полимеризация стирола протекает последовательно в трех реакторах. В первом реакторе 3 процесс ведут при температуре около 110...120 °С, при этом реакционная смесь выходит из него с содержанием полистирола примерно 30 %, во втором реакторе 4 реакция проходит уже при 125...135 °С до конверсии мономера 60 % и заканчивается процесс превращения стирола в полимер в третьем реакторе 5 при 140...150 °С до конверсии 80...85 %. Снятие тепла реакции полимеризации в реакторах происходит через рубашки аппаратов и за счет испарения части мономера.

Передача реакционной массы из одного реактора в другой и далее в вакуум-камеру 8 осуществляется насосами 7. В вакуум-камере удаляется мономер под остаточным давлением. Пары стирола поступают на регенерацию и затем вновь возвращаются в емкость 1. Расплав полистирола из вакуум-камеры 8 поступает затем в экструдер 9 на грануляцию.

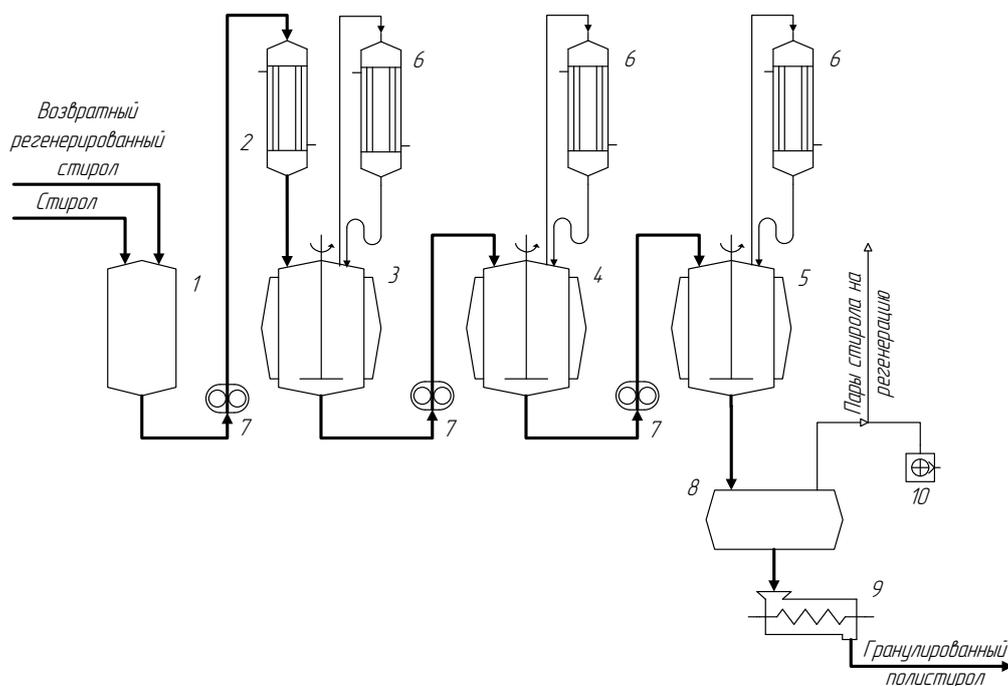


Рис. 7.1. Схема процесса производства блочного полистирола в каскаде реакторов с перемешиванием:

- 1 – емкость для стирола; 2 – теплообменник; 3,4,5 – каскад реакторов полимеризации;
 6 – холодильники; 7 – насосы; 8 – вакуум-камера; 9 – экструдер с гранулятором;
 10 – вакуум-насос

Особенностью полимеризации стирола в массе является высокая вязкость реакционной среды, которая колеблется от 1 до 10^3 сП. Для обеспечения заданного теплообмена в реакторах выбирают мешалки определенного типа и рассчитывают мощность, затрачиваемую на перемешивание. При больших вязкостях реакционной среды более выгодны ленточные (спиральные) мешалки.

Способ блочной полимеризации стирола с неполной конверсией имеет следующие преимущества перед способом с полной конверсией мономера:

- полистирол получается с более высокими физико-механическими показателями (выше молекулярная масса и ни-

же полидисперсность), так как процесс протекает при более низких температурах и при меньшей продолжительности;

- аппаратное оформление позволяет регулировать технологические параметры процесса и получать полимеры различного качества в зависимости от требований потребителя;
- полистирол по выходе из вакуум-камеры содержит меньше остаточного мономера (до 0,3 %), чем полистирол, полученный с полной конверсией (0,5 %);
- производительность агрегата для полимеризации повышается более чем в 2 раза за счет сокращения капиталовложений и энергозатрат.

Следует заметить, что при осуществлении процесса полимеризации стирола с неполной конверсией мономера неизбежны отходы – отгонные конденсаты стирола. Утилизация таких конденсатов осуществляется по двум направлениям:

- очисткой отгонных конденсатов с получением стирола стандартной чистоты (ректификация);
- полимеризация отгонных конденсатов с получением полистирола несколько худшего качества, но который можно использовать для производства менее ответственных изделий.

Производство суспензионного полистирола

Суспензионная полимеризация стирола проводится в водной фазе в присутствии инициаторов радикального типа, которые нерастворимы в воде, но растворимы в мономере. При перемешивании реакционной массы стирол диспергируется в воде, образуя дисперсию, в которую для придания устойчивости вводят стабилизаторы (поливиниловый спирт, фосфаты и др.). Реакция в суспензии осуществляется как бы в объеме маленького блока. После завершения полимеризации стирола в суспензии частицы полимера имеют размер порядка 0,5...1,5 мкм. После прекращения перемешивания гранулы полистирола оседают на дне реактора и отделяются от воды центрифугированием или фильтрованием.

Технологический процесс производства суспензионного полистирола осуществляется периодическим способом и состоит из следующих стадий:

- подготовка сырья (очистка стирола от гидрохинона, приготовление раствора стабилизатора в воде, приготовление инициатора в стироле и др.);
- смешение компонентов;
- полимеризация;

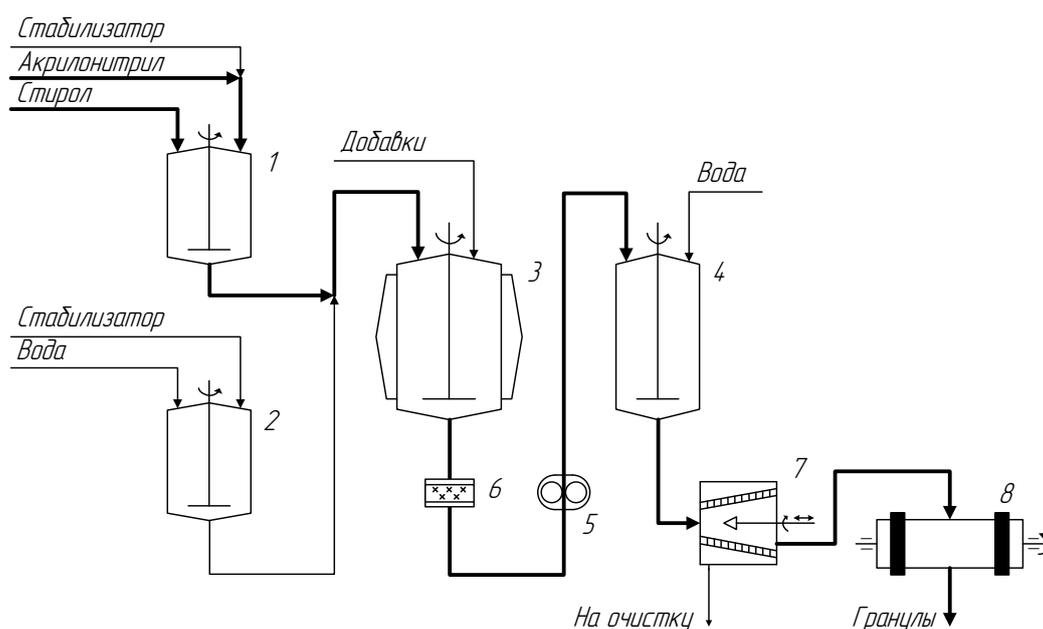


Рис. 7.2. Схема процесса производства суспензионного полистирола:
 1 – аппарат для приготовления водной фазы; 2 – емкость для приготовления мономерной фазы; 3 – реактор полимеризации, 4 – промежуточная емкость;
 5 – насос; 6 – сито; 7 – центрифуга; 8 – сушилка

- отсев крупных частиц размером более 5 мм;
- промывка полимера и отжим на центрифуге;
- сушка;
- гранулирование и упаковка готового полимера.

На рис. 7.2 представлена технологическая схема производства суспензионного полистирола периодическим способом.

Растворы инициаторов из емкостей 1 и стирол из емкости 2 подаются в реактор 3 на полимеризацию. Полимеризация стирола проводится при непрерывном перемешивании в течение 12...15 ч при 85...130 °С. После завершения процесса реакционная смесь охлаждается до 40...50 °С. Затем суспензия полимера в водной фазе перекачивается насосом 5 через сито 6 в промежуточную емкость 4, в которой полистирол поддерживается мешалкой во взвешенном состоянии. Далее полимер поступает на центрифугу 7 для отделения от водной фазы и промывки. Отжатый полистирол с содержанием влаги около 4 % подается в сушилку 8. При периодическом процессе используют сушилку барабанного типа.

Суспензионный способ получения полистирола имеет ряд преимуществ по сравнению с блочным методом. Так, благодаря наличию водной фазы облегчен отвод тепла экзотермической реакции, что упрощает управление процесса регулирования режима работы реактора.

Кроме того, при этом методе образуется более высокомолекулярный продукт с меньшей полидисперсностью по сравнению с блочным полистиролом, что обуславливает его большую вязкость и теплостойкость. Такой полистирол можно применять для производства изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

К недостаткам метода суспензионной полимеризации стирола следует отнести его многостадийность, наличие значительного количества сточных вод, требующих очистки, а также трудоемкость перевода на непрерывную схему.

Для обеспечения максимального превращения мономера в полимер при конверсиях более 80 % необходимо постепенное повышение температуры до 130 °С.

Производство эмульсионного полистирола

При эмульсионной полимеризации стирола в качестве дисперсионной среды используется вода. В качестве эмульгаторов применяются мыла (соли жирных кислот), соли сульфокислот парафинового и ароматического рядов (например некаль). Инициаторами полимеризации стирола являются пероксид водорода, персульфат калия или аммония и др. Коагуляцию латекса обычно осуществляют электролитами – кислотами или солями (алюминиевые квасцы и др.).

Технологический процесс производства эмульсионного полистирола состоит из следующих стадий: подготовка сырья, полимеризация стирола, коагуляция (осаждение) полимера, промывка и центрифугирование полимера, сушка продукта, просев и грануляция, расфасовка и упаковка готового продукта. Перед полимеризацией из мономера удаляют ингибитор промывкой его 5...10%-м раствором щелочи с последующей отмывкой щелочи водой. Полимеризацию проводят при 95...98 °С в течение 7...8 ч до содержания остаточного мономера в полимере не более 0,5 %.

Схема процесса производства эмульсионного полистирола периодическим способом представлена на рис. 7.3.

В аппарате 1 готовят водную фазу – раствор в дименириализованной воде эмульгатора (олеат натрия), инициатора (персульфат калия) и различных добавок, и смесь загружают в реактор 2. Эмульсию готовят введением стирола при сильном перемешивании рамно-лопастной или турбинной мешалкой. Содержимое реактора 2 через рубашку нагревают до 70...95 °С и процесс ведут в течение 1,5 ч. Холодильник 3 работает как обратный и обеспечивает возврат сконденсированных паров водно-

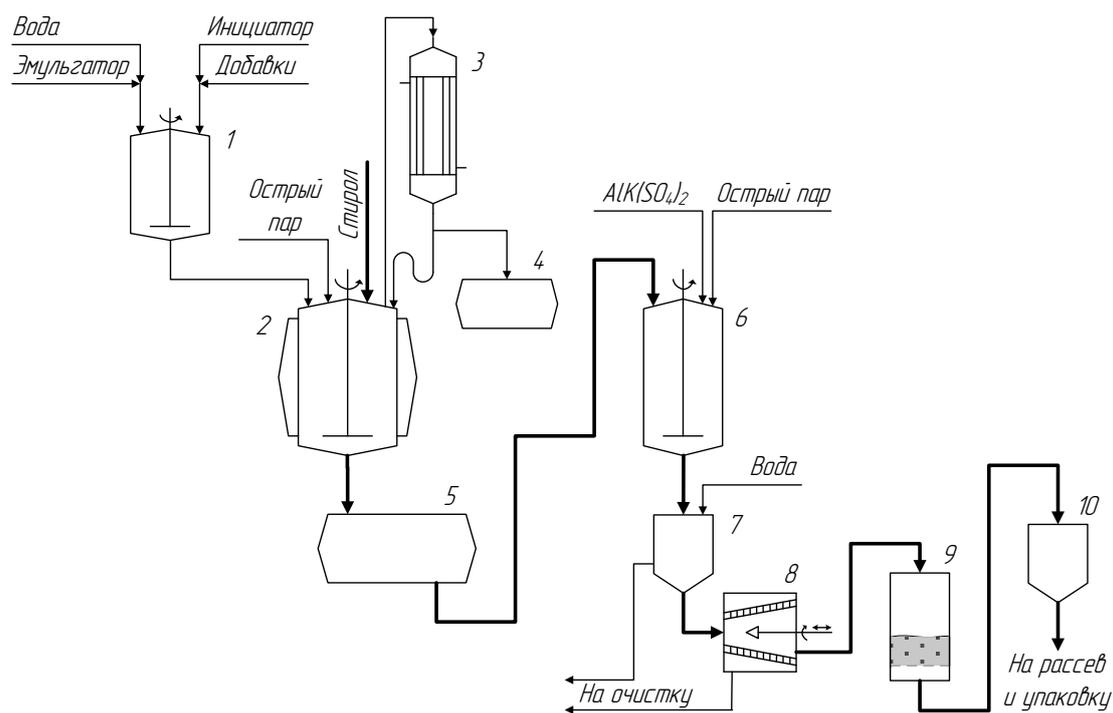


Рис.7.3. Схема производства полистирола в эмульсии периодическим методом:
 1 – емкость для приготовления водной фазы; 2 – реактор; 3 – холодильник;
 4 – приемник; 5 – сборник латекса; 6 – осадитель; 7 – промыватель; 8 – центрифуга;
 9 – сушилка; 10 – бункер

стирольной смеси. При остаточном содержании непрореагировавшего стирола не более 0,5 % реакцию прекращают.

Образовавшийся латекс, из которого острым паром отгоняют свободный стирол, собирают в приемник 4. Латекс охлаждают до 50 °С и сливают в сборник 5. Выделение полимера из латекса проводят в осадителе 6 с добавлением водного раствора алюмокалиевых квасцов. Электролит нарушает устойчивость латекса и вызывает выпадение частиц полистирола.

Из аппарата 6 суспензия полимера поступает в промыватель, снабженный рамной мешалкой. После фильтрования водный раствор поступает на очистку, а полимер промывают при перемешивании свежей порцией воды с температурой 70...80 °С. После 3...5 промывок взмученную в воде суспензию полимера подают на центрифугу 8 для полного обезвоживания. Порошок полистирола с влажностью 60 % поступает в сушилку 9, а после сушки с влажностью около 0,5 % – в бункер 10. Затем высушенный полимер просеивают на сите и подвергают гранулированию.

Полистирол имеет молекулярную массу около 1000000 и очень низкую текучесть при литье под давлением. В этой связи за счет час-

точной деструкции при гранулировании снижается молекулярная масса и облегчается при этом литье под давлением.

Производство полистирола в растворе

Полимеризация стирола в растворе не имеет широкого применения, так как полимер образуется с низкой молекулярной массой и выделение его из реакционной смеси представляет значительные трудности.

К тому же полистирол не может быть использован в виде раствора (лака, клея и т. п.) из-за хрупкости лакового покрытия (низкая ударная прочность).

На рис. 7.4 представлена схема полимеризации стирола в растворе с неполной конверсией.

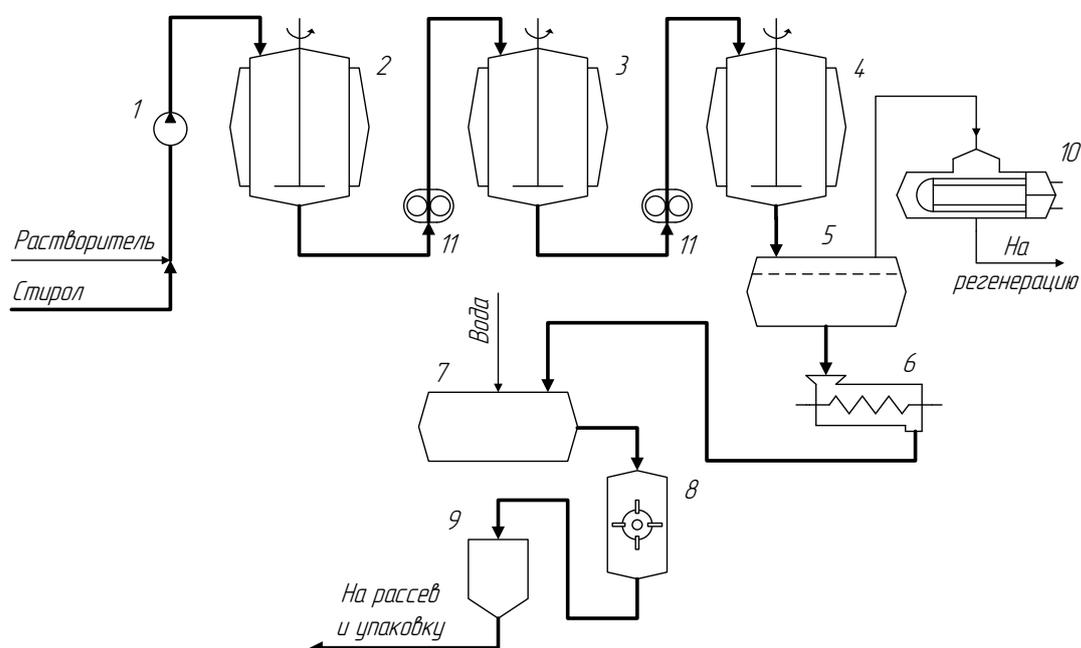


Рис. 7.4. Схема полимеризации стирола в растворителе:

1 – насос; 2,3,4 – реакторы полимеризации, 5 – испаритель, 6 – экструдер;
7 – водяная ванна; 8 – дробилка; 9 – бункер; 10 – фасовочная машина; 11 – насосы

Смесь стирола и растворителя подают насосом 1 в три реактора 2, 3, 4. Все они снабжены мешалками и имеют рубашки с регулируемым обогревом. Реакционная масса поступает в реакторы сверху и перекачивается в следующие реакторы шестеренчатыми насосами. Раствор полимера из третьего реактора поступает в испаритель 5, где разделяется дырчатой тарелкой на много отдельных струек, что способствует быстрому испарению мономера и растворителя, которые конденсируются в холодильнике и возвращаются в производство. Из испарителя полимер поступает на экструзионную установку 6, из которой выхо-

дят нити полимера и направляются в водяную ванну 7. В дробилке 8 они режутся на гранулы. Гранулы подаются пневмотранспортом на барабанный грохот, подвергаясь поверхностной смазке и поступают в бункер 9, а из него на фасовочную машину 10.

Свойства полистирола зависят от метода его получения. Так, блочный полистирол прозрачен, он пропускает до 90 % видимого света. Это обеспечивает применение его для изготовления оптических стекол.

Эмульсионный полистирол широко применяется в производстве некоторых марок пенополистирола прессовым методом, который используется в качестве теплоизоляционного материала. Блочный полимер имеет самое высокое содержание мономера. Его применяют для изготовления технических деталей и множества изделий бытового назначения. Суспензионный метод получения полистирола обеспечивает более низкое содержание свободного стирола в готовом продукте (0,1...0,5 %) и позволяет получать широкий ассортимент материалов.

Технология получения химических волокон

Все волокна по своему происхождению подразделяют на природные и химические. Последние, в свою очередь, делятся на искусственные, изготавливаемые из высокомолекулярных соединений, находящихся в природе в готовом виде (целлюлоза, казеин и др.), и синтетические волокна, получаемые из мономеров путем полимеризации или поликонденсации.

Процесс производства химических волокон включает в себя следующие стадии вне зависимости от исходного сырья:

- получение исходного материала;
- приготовление прядильной массы;
- формование волокна;
- отделка.

Стадия получения исходного материала (полупродукта) включает синтез полимеров по соответствующей технологии, а если сырьем являются природные полимеры, то их предварительно очищают от примесей. К исходным полимерам предъявляются общие требования, а именно: они должны иметь линейное строение, позволяющее растворять или плавить исходный материал для формования волокна и ориентировать молекулы в волокне; молекулярная масса от 15000 до 100000, так как при малой величине молекулярной массы не достигается прочность волокна, при слишком большой молекулярной массе возникают трудности при формовании волокна из-за малой подвижности макромолекул; по-

лимер должен быть чистым, так как примеси сильно понижают прочность волокна.

Обязательным условием для осуществления формирования химических волокон является получение вязких концентрированных растворов высокополимеров в доступных растворителях (ацетон, спирт и пр.) или перевод полимера в расплавленное состояние. Именно в растворе или в расплавленном состоянии могут быть созданы условия, позволяющие снизить энергию взаимодействия макромолекул и после преодоления межмолекулярных связей ориентировать молекулы вдоль оси будущего волокна. Так, целлюлоза с помощью химических реагентов переводится в растворимое состояние. Раствор или расплав тщательно очищается от примесей и нерастворимых частиц, для чего проводят 2...4 фильтрации и освобождаются от пузырьков воздуха. На этой стадии добавляют в систему красители и другие соединения, придающие волокну окраску, матовость и т. д.

Стадия формирования волокна является самой ответственной. Она заключается в том, что прядильная масса подается в фильеры (нитеообразователи), имеющие большое число мельчайших отверстий в доньшке (до 25000). Выдавленные через отверстия фильеры тонкие струйки раствора попадают в осадительную камеру, где в результате химических реакций происходит осаждение полимера из раствора, т. е. идет отверждение струек и из каждой струйки образуется элементарное волокно. Пучки тонких волокон через ряд направляющих приспособлений непрерывно отводятся в приемное устройство и затем вытягиваются. Формование идет под натяжение наматывающими приспособлениями: бобина, ролик, центрифуга. В ходе формирования линейные макромолекулы ориентируются вдоль оси волокна.

Следующая стадия – отделка. Она заключается в придании волокну различных свойств, необходимых для дальнейшей переработки. С этой целью волокна очищаются тщательной промывкой от всяких примесей, полученных во время формирования или в результате предшествовавших химических процессов. Кроме того, волокно отбеливается, в некоторых случаях окрашивается и ему сообщается обработкой мыльным или жиросодержащим раствором большая скользкость, что улучшает его способность перерабатываться на текстильных предприятиях. После сушки волокно подвергают кручению и наматывают на шпули и катушки.

Самым распространенным полиэфирным волокном является лавсан. Его получают из расплава полиэтилентерефталата путем фильерного формирования с последующим растяжением. Чаще всего лавсан используют для получения нетканых основ искусственной кожи.

Поливинилхлоридные волокна получают из полимера путем формирования из раствора, однако этот способ весьма дорогой. Поэтому в промышленности чаще всего используют волокна, полученные из хлорированного ПВХ (хлорин).

Полиолефиновые волокна чаще всего получают из расплавов полимеров (полиэтилена, полипропилена) с термофиксацией волокна и последующим растяжением (рис. 7.5 а). Эти волокна обладают высокой прочностью, химической стойкостью, гигроскопичность равна нулю.

Полиакрилонитрильные волокна (нитрон) получают формированием

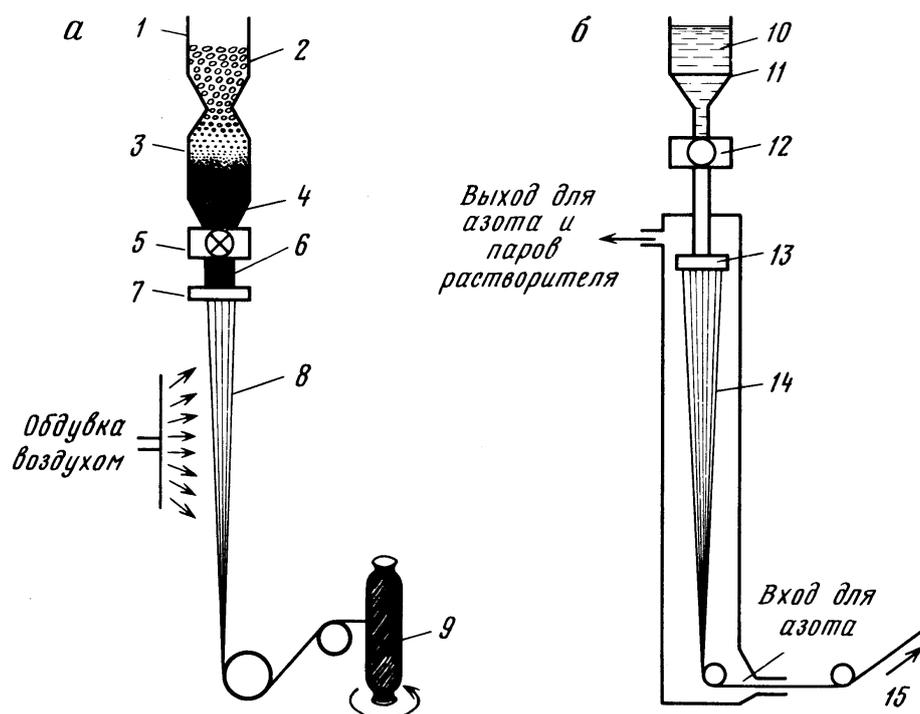


Рис. 7.5. Процессы прядения из расплава (а) и сухого прядения (б):
 1 – загрузочный бункер; 2 – гранулы полимера; 3 – нагретая решетка; 4 – горячий полимер; 5 – дозирующий насос; 6 – расплав полимера; 7 – многоканальная фильера; 8 – свежеспряденное волокно; 9 – катушка; 10 – раствор полимера; 11 – фильтр; 12 – дозатор; 13 – фильера; 14 – свежеспряденное волокно; 15 – на катушку

из раствора сухим (рис. 7.5 б) или мокрым способом. Эти волокна могут быть использованы для получения нетканых основ. В основном это волокно вырабатывают в виде штапельных волокон.

Получение лаков и клеев

Лакокрасочные материалы используют для защиты металлических, деревянных и других изделий от коррозии и разрушений. Все лакокрасочные материалы имеют в своем составе пленкообразующие вещества, способные переходить из состояния раствора или расплава в

аморфное твердое состояние. Те или иные композиции, обязательно содержащие пленкообразующие вещества, известны как лаки, краски, олифы.

Пленкообразующие вещества бывают природные и синтетические. Для изготовления лакокрасочных материалов, кроме пленкообразующих соединений, применяют растворители (уайт-спирит, скипидар, бензол, спирты, ацетон и др.), пластификаторы (дибутилфталат, касторовое масло), пигменты, красители, наполнители и др.

Лаками принято называть растворы смол и высыхающих масел в легколетучих растворителях. При смешении лаков с пигментами получают эмали.

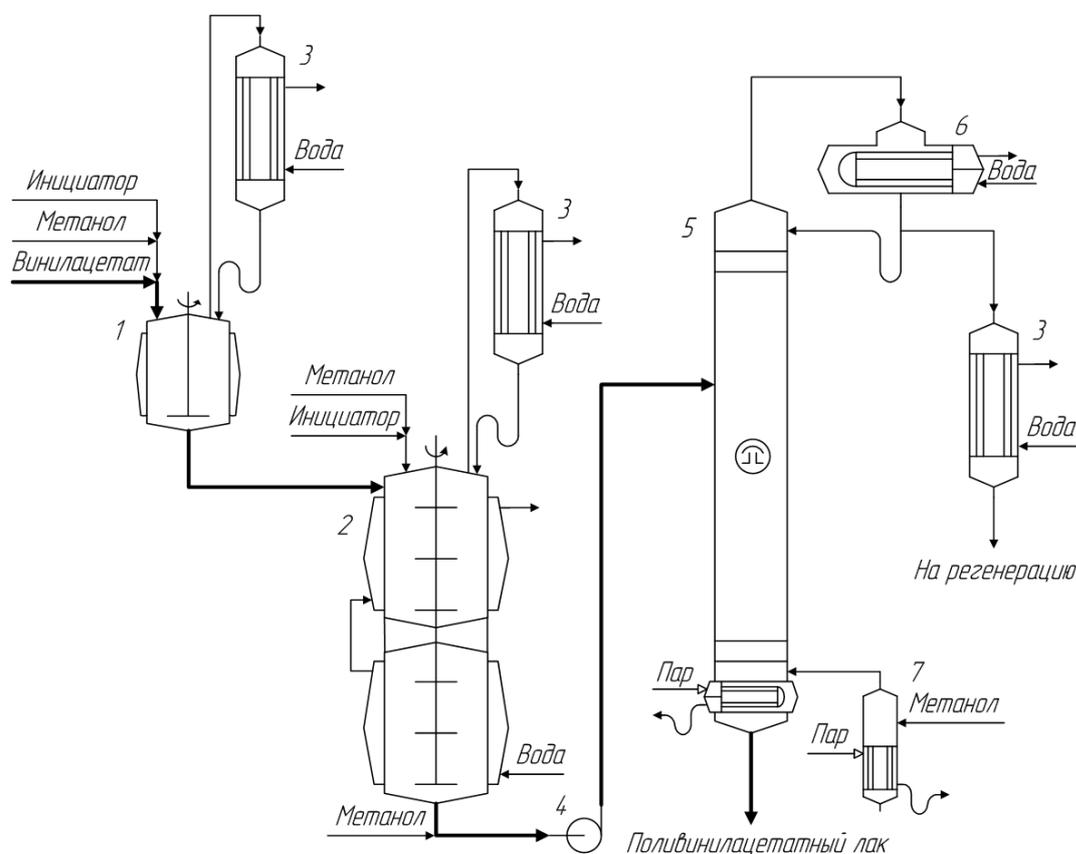


Рис. 7.6. Схема производства поливинилацетатного лака:

- 1,2 – реакторы полимеризации; 3 – холодильники; 4 – насос;
5 – ректификационная колонна; 6 – конденсатор-холодильник; 7 – испаритель

На рис. 7.6 представлена схема получения поливинилацетатного лака непрерывным способом. Процесс осуществляют в двух каскадно расположенных полимеризаторах колонного типа в среде метанола. В качестве инициатора применяют азо-бис-изобутиронитрил.

Степень конверсии по этому способу не превышает 50...60 %, что позволяет значительно сократить продолжительность полимеризации и

получить более однородный поливинилацетат с более высокой степенью полимеризации, а также экономичнее использовать мономер и растворитель. Спиртовой раствор ПВА можно применять непосредственно в качестве лака для различных целей.

Клеи по составу подразделяют на природные (казеиновые и др.), растительные (крахмал, натуральный каучук, гуттаперча и др.) и синтетические. Синтетические клеи изготавливают на основе фенолоформальдегидных, эпоксидных, полиэфирных и др. смол. Иногда в качестве синтетического клея используют раствор не одного, а нескольких полимеров, например смеси фенолоформальдегидных смол с поливинилацетатами, полиамидами и др.

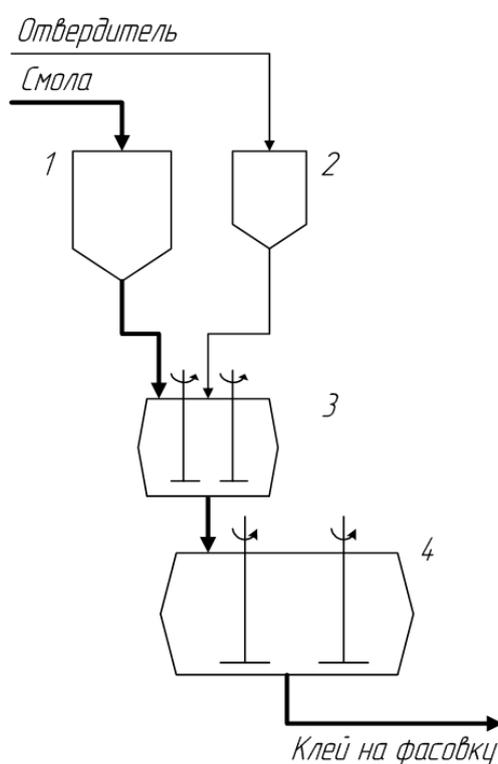


Рис. 7.7. Схема получения фенолоформальдегидного клея:
 1,2 – дозировочные емкости для смолы и отвердителя; 3 – смеситель;
 4 – расходный сборник

Схема производства фенолоформальдегидного клея объемным дозированием приведена на рис. 7.7.

Растворы смолы и отвердителя поступают в дозировочные емкости 1 и 2, датчики уровня в которых соответствуют заданным соотношениям. Через управляемые клапаны компоненты поступают в смеситель 3, снабженный двумя пропеллерными мешалками, вращающимися со скоростью 1460 об/мин. После 1,5...2 мин перемешивания раствор

поступает в расходный сборник 4, где клей также интенсивно перемешивается и сливается в тару.

Синтетические клеи применяют в производствах различных летательных аппаратов для соединения обшивки с элементами каркаса крыла, фюзеляжа, производстве автомобилей, для изготовления обуви и т. д.

Производство каучуков и резины. Различают каучук натуральный и синтетический. Натуральный каучук – продукт растительного происхождения, содержащийся в млечном соке каучуконосных растений. Основная масса натурального каучука – полиизопрен (93...94 %).

Технологическая схема получения натурального каучука включает следующие стадии:

- добыча латекса и введение в него антикоагуляционных агентов (например формалина, аммиака и др.);
- фильтрация латекса через сито для отделения сгустков каучука, образовавшихся в результате частичной самопроизвольной коагуляции;
- разбавление латекса до получения продукта 15...20%-й концентрации;
- выделение каучука коагуляцией с помощью уксусной или муравьиной кислоты;
- вальцевание, промывка, сушка и упаковка продукта.

Синтетические каучуки (СК) – полимеры, которые подобно натуральным каучукам, могут быть переработаны в резину. Большинство СК превращается в резину после смешения с наполнителями, вулканизирующими агентами и другими ингредиентами резиновой смеси и последующей вулканизации.

Наиболее распространенным способом получения СК является эмульсионная полимеризация. Технологический процесс производства СК в эмульсии состоит из следующих основных стадий (рис. 7.8):

- получение латекса каучука;
- смешение латекса с мономерами;
- привитая сополимеризация каучука с мономерами;
- отгонка непрореагировавших мономеров;
- коагуляция латекса;
- выделение;
- промывка и просушка порошка;
- гранулирование.

Широко применяют также стереоспецифическую полимеризацию мономеров в растворе в присутствии металлоорганических катализаторов.

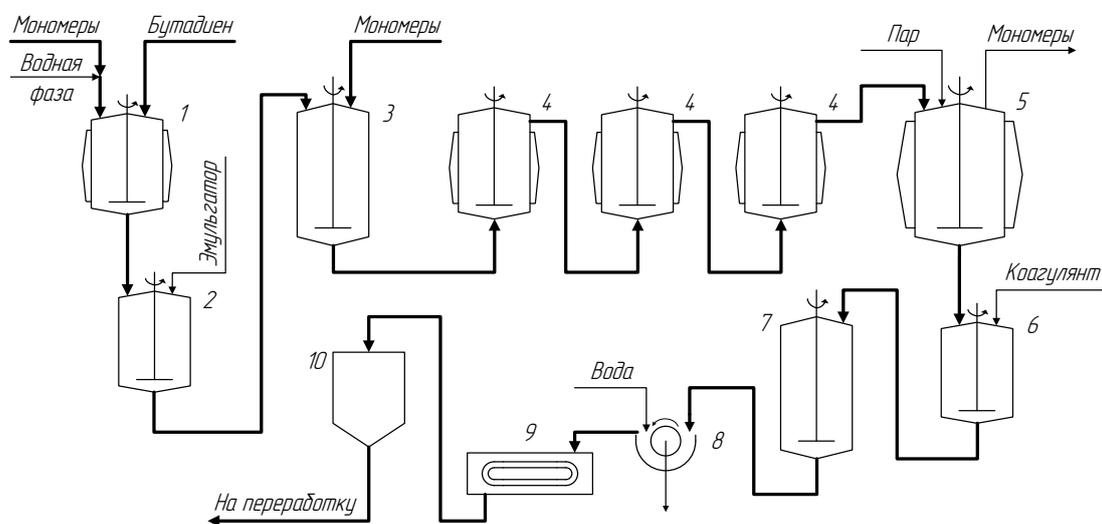


Рис. 7.8. Схема производства АБС-сополимера методом привитой сополимеризации в эмульсии:

1 – реактор для получения латекса каучука; 2 – сборник латекса; 3 – смеситель; 4 – реакторы; 5 – аппарат для отгонки мономеров; 6 – аппарат для коагуляции латекса; 7 – сборник суспензии; 8 – барабанный вакуум-фильтр; 9 – ленточная сушилка; 10 – бункер

Наиболее крупным потребителем СК является шинная промышленность, заводы резиновой обуви.

Натуральный каучук, бутадиеновый или бутадиев-стирольный каучуки вулканизируют серой, а также органическими пероксидами. Обычно резины содержат от 5 до 20 ингредиентов – ускорителей вулканизации, наполнителей, пластификаторов, антиоксидантов и др. Выбор типа каучука и ингредиентов, их количество в смеси определяются назначением резины, а также экономическими соображениями.

7.6. Заключительные операции в синтезе полимеров

Полимерный материал из реактора поступает на дальнейшую обработку. Характер этой обработки зависит от фазового состояния полимера, его физических и химических свойств. Так, по простоте обработки полимера на первый взгляд является процесс синтеза в блоке, когда полимер выходит из реактора в виде расплава. Расплав можно непосредственно подвергнуть грануляции, удалив предварительно непрореагировавший мономер. Синтез в расплаве, газовой фазе, процессы получения трехмерных сшитых структур протекают без участия растворителей и разбавителей. Для большей части технологических процессов синтеза

полимеров отделение жидкой фазы и сушка – обязательные технологические стадии. Ниже рассмотрим некоторые из них подробнее.

Экстракционная очистка растворов полимеров

Экстракция – это процесс извлечения одного или нескольких компонентов из растворов с помощью специальных селективных жидких экстрагентов. В частности, ее применяют в производстве полимерных материалов для извлечения из растворов полимеров или реакционной смеси непрореагировавших остатков исходного сырья, продуктов синтеза и других компонентов.

В том случае, когда высок коэффициент разделения, в технологии используют одноступенчатую экстракцию. Аппаратурное оформление этого метода экстракции состоит из экстрактора и разделителя эмульсии (рис. 7.9).

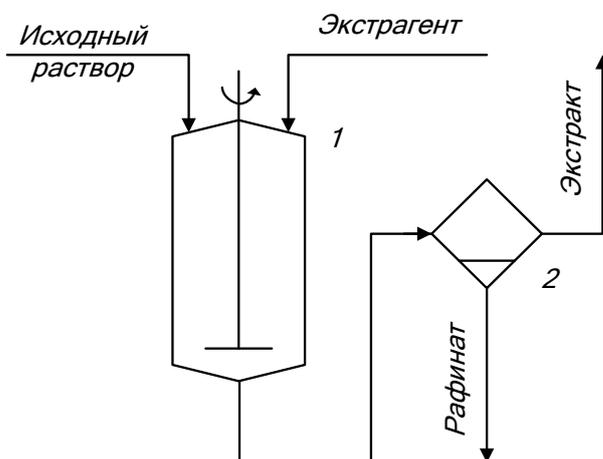


Рис. 7.9. Схема одноступенчатой экстракции:
1 – экстрактор; 2 - сепаратор-разделитель

В экстрактор 1 загружают исходный раствор и экстрагент, которые перемешивают мешалкой, а затем в разделителе 2 делят на два слоя – экстракт и рафинат. Для разделения эмульсии используют отстойники, для трудно разделяемых эмульсий – сепараторы.

В том случае, когда эффект разделения невысок, в промышленности используют многоступенчатую экстракцию. Ее проводят в многосекционных экстракторах или экстракционных установках, в которых каждый агрегат представляет самостоятельную ступень экстракции, например последовательно установленные колонные экстракторы различных конструкций, экстракторы-сепараторы и др.

В зависимости от способа контакта жидких фаз экстракторы можно разделить на две группы – ступенчатые (секционные) и дифференциально-контактные.

Ступенчатые экстракторы состоят из отдельных секций, в которых изменение концентрации в фазах происходит скачкообразно. В дифференциально-контактных аппаратах-экстракторах происходит непрерывный контакт между фазами и, соответственно, плавное изменение концентраций в фазах.

В технологии используют смесительно-отстойные экстракторы, центробежные экстракторы, роторно-дисковые экстракторы, тарельчатые, вибрационные и пульсационные экстракторы.

Фильтрация и адсорбционная очистка растворов полимеров

Фильтрация применяют для разделения суспензий полимеров на фильтрат и влажный осадок, для разделения суспензий вспомогательных веществ и растворов полимеров, для очистки расплавов полимеров от твердых и других включений.

При получении суспензии, из которой необходимо выделить полимер, возникает необходимость выбора конструкции фильтра или цен-

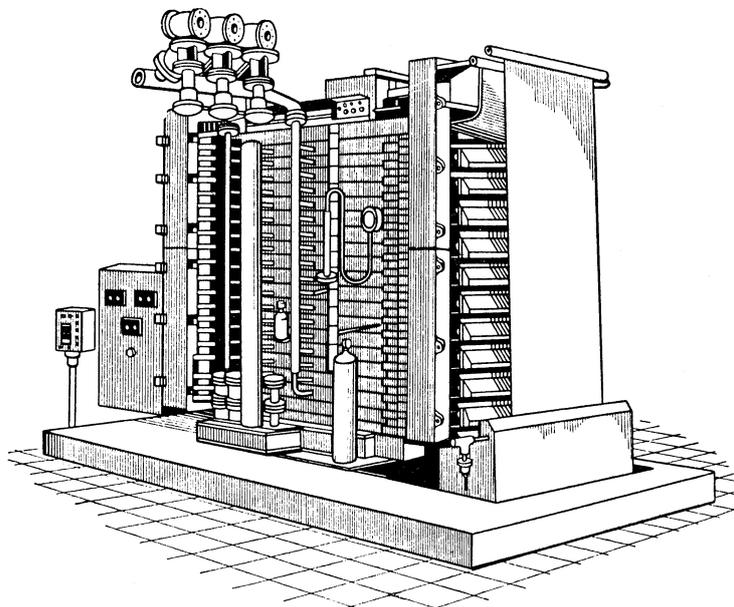


Рис. 7.10. Фильтр-пресс с горизонтальными камерами (ФПАКМ)

трифуги. Выбор производится на основании экспериментальных работ с использованием имеющейся информации о свойствах суспензии и осадков и данных о производственных процессах фильтрования.

Для разделения суспензий применяют фильтры различных конструкций периодического и непрерывного действия.

На рис. 7.10 представлен автоматический фильтр-пресс с горизонтальными камерами (ФПАКМ). Его применяют для разделения тонкодисперсных суспензий полимеров концентрацией $10...500 \text{ кг/м}^3$ при температуре до $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Плиты этого фильтр-пресса расположены горизонтально, между ними заложены резиновые надувные прокладки. Фильтрующая поверхность представляет собой бесконечную ленту ткани, зигзагообразно проходящую между плитами. Периодически, по мере отложения осадка, комплект плит разжимают с помощью гидравлической системы и лента протягивается между плитами, причем осадок с ленты срезается ножами. Лента в процессе всего движения проходит промывную ванну.

Достоинства фильтр-пресса – большая поверхность фильтрации; возможность создания значительного перепада давления, что позволяет фильтровать на нем трудно фильтрующиеся суспензии; простота сборки и разборки фильтра.

Фильтры непрерывного действия имеют более высокую производительность, причем разгрузка осадка в них механизирована. Фильтры

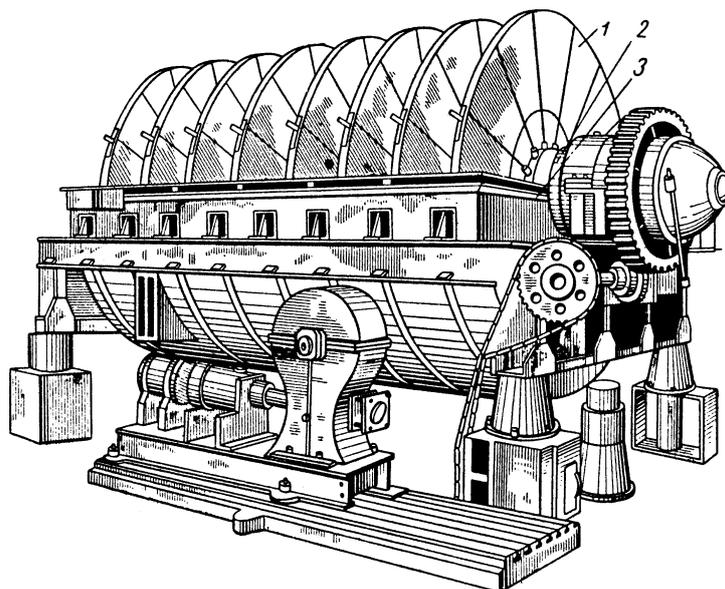


Рис. 7.11. Дисконый вакуум-фильтр:
1 – диски; 2 – пустотелый вал; 3 – корыто

непрерывного действия работают, как правило, под вакуумом. В последнее время появились конструкции фильтров, работающих под давлением. Из различных типов фильтров непрерывного действия наиболее распространены барабанные, дисковые и ленточные фильтры.

На рис.7.11 показан фильтр, собранный из дисков.

Фильтр состоит из ряда дисков 1, насаженных на пустотелый вал 2. На боковой поверхности дисков закрепляются секторы, обтянутые фильтрующей тканью. Вал с дисками медленно вращается в корыте 3 с суспензией. Фильтрат удаляется через пустотелый вал. Осадок срезается ножами с поверхностей дисков. Схема циклов работы дискового фильтра такая же, как и у барабанного. По сравнению с барабанными фильтрами дисковые фильтры имеют более развитую поверхность и допускают более быструю смену фильтрующей ткани.

Оборудование для концентрирования растворов и расплавов полимеров

Стадия концентрирования относится к таким полимерам, как полиэтилен, полипропилен, полистирол и др. Для концентрирования растворов полимеров применяют в настоящее время вертикальные аппараты, называемые фильмотрудерами. Внешний вид такого аппарата приведен на рис. 7.12.

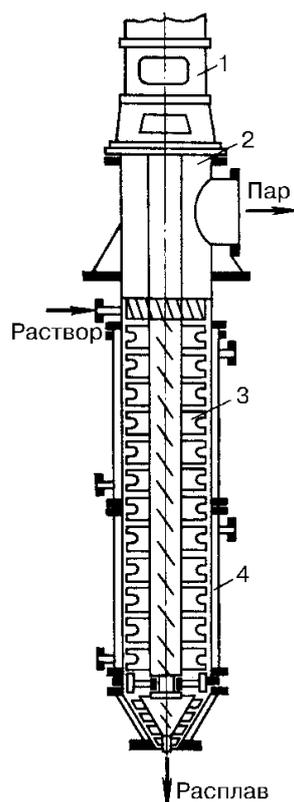


Рис. 7.12. Роторно-пленочный испаритель:
1 – привод; 2 – корпус; 3 – ротор с транспортирующими и распределительными элементами; 4 – рубашка

Фильмтродер представляет собой вертикальный аппарат с рубашкой 4, внутри которого вращается специальный лопастной ротор 3 с транспортирующими и распределительными элементами. Аппарат может обогреваться водяным насыщенным паром или горячим маслом при температуре до 360 °С.

Раствор полимера поступает в верхнюю зону аппарата и равномерно распределяется по внутренней обогреваемой поверхности. Лопасты ротора перемещают раствор сверху вниз по винтовой линии, одновременно перемешивая его. Концентрированный раствор или расплав шнеком выдавливается в выходной штуцер при давлении до 28 МПа.

Схема концентрирования раствора поликарбоната с помощью фильмтродера представлена на рис. 7.13.

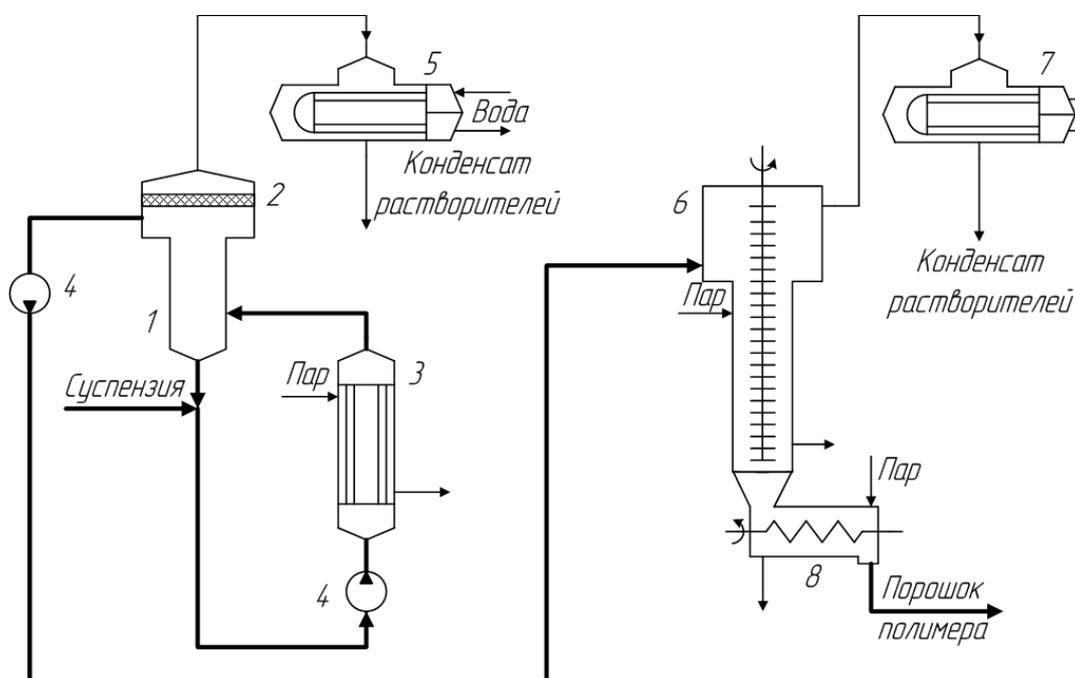


Рис. 7.13. Схема концентрирования, высаживания и сушки поликарбоната в роторно-пленочных аппаратах:

1 – выпарной аппарат; 2 – сепаратор; 3 – испаритель; 4 – насос; 5, 7 – конденсатор;
6 – роторно-пленочный испаритель; 8 – сушилка

Предварительное высаживание поликарбоната из 18%-го раствора в метилхлориде проводят ацетоном в аппарате с мешалкой в течение 0,3 ч. Полученная суспензия поликарбоната концентрацией 10 масс. % твердой фазы направляется для концентрирования в циркуляционный контур выпарного аппарата 1. Циркуляция суспензии осуществляется циркуляционным насосом 4. Суспензия нагревается в теплообменнике 3 типа «труба в трубе» с поверхностью 0,2 м² до 50...55 °С. В сепараторе 2 происходит отделение в основном паров метилхлорида от капе-

лек жидкости и твердой фазы. Для улавливания частичек поликарбоната в верхней части сепаратора установлен уловитель, заполненный металлической стружкой. Пары, выходящие из сепаратора, конденсируются в кожухотрубном теплообменнике 5, охлаждаемом водой. Сконцентрированная до 16 масс. % суспензия поступает в верхнюю часть роторно-пленочного испарителя, где удаляется ацетон. Испаритель работает под атмосферным давлением. В рубашку подается насыщенный водяной пар давлением 0,15 МПа. Пары ацетона и метилхлорида конденсируются в конденсаторе 7 и откачиваются насосом 4 на регенерацию растворителей. Температура порошка на выходе из испарителя составляет 50...60 °С, содержание летучих компонентов – 5...15 масс. %.

Окончательная сушка порошкообразного поликарбоната до остаточного содержания летучих 0,2...0,8 масс. % происходит в горизонтальной роторно-лопастной сушилке 8 при 120 °С. Температура порошка на выходе 80...90 °С.

Производительность опытной установки составляет до 70 кг/ч порошкообразного поликарбоната насыпной плотностью 400 кг/м³.

В качестве роторно-пленочного испарителя и сушилки используются аппараты фирмы «Лува».

Оборудование для сушки полимеров

В технологических процессах синтеза полимеров сушка является обязательной стадией. В процессе сушки можно удалять из полимера оставшийся мономер и низкомолекулярные соединения, выделять по-

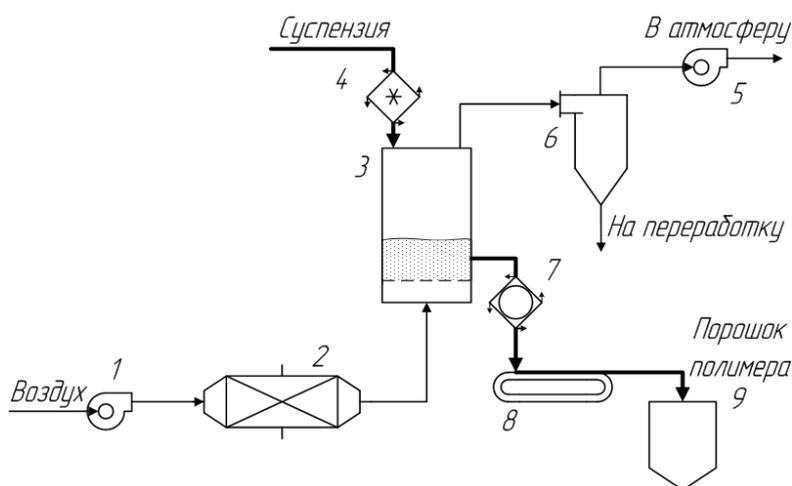


Рис. 7.14. Схема однокамерной установки для сушки полимеров в псевдооживленном слое:

1, 5 – вентиляторы; 2 – калорифер; 3 – сушильная камера; 4 – секторный питатель; 6 – циклон; 7 – разгрузочное устройство; 8 – конвейер; 9 – бункер

лимеры из растворов и т. д.

Большинство полимеров требует высушивать до содержания в них растворителей или воды 0,03...0,20 масс. %, что требует применять высокопроизводительные сушилки: трубы-сушилки, циклонные сушилки, сушилки с псевдоожиженным слоем, шахтные сушилки, сушилки с виброаэропсевдоожиженным слоем.

На рис. 7.14 показана установка для сушки полимеров горячим воздухом в псевдоожиженном слое. Влажный материал секторным питателем 4 загружается в сушильную камеру 3, куда из калорифера 2 вентилятором 1 нагнетается воздух, нагретый до температуры 90...120 °С. Высушенный продукт через выгрузочное устройство 7 поступает на конвейер 8 и далее в бункер 9. Отработанный воздух проходит через циклон 6 и выбрасывается в атмосферу вентилятором 5.

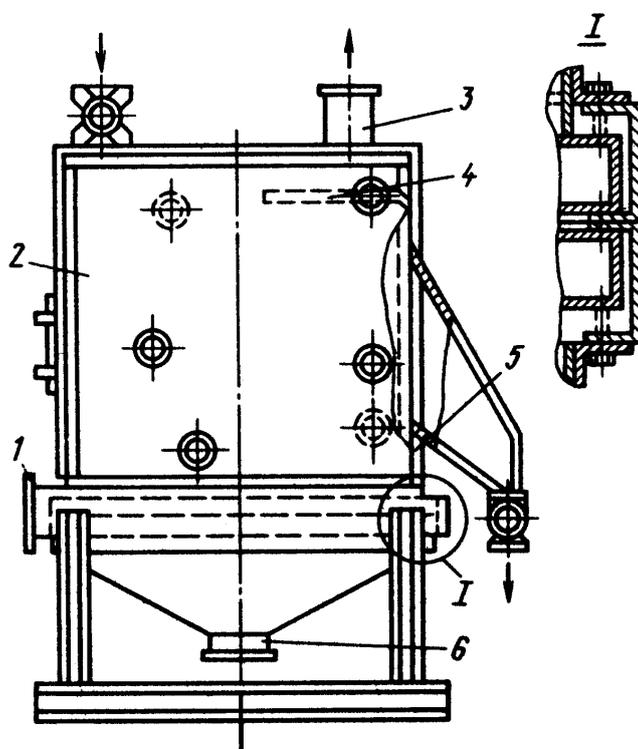


Рис. 7.15. Схема сушилки с псевдоожиженным слоем:
 1 – люк; 2 – корпус; 3 – выхлопной патрубок; 4 – отбойник; 5 – переливной порог;
 6 – впускной патрубок

Сушильная камера этой установки (рис. 7.15) представляет собой прямоугольный короб 2. Через люк 1 в нижнюю часть короба установлено газораспределительное устройство. Нагретый воздух поступает через горловину 6 и отводится через патрубок 3, огибая отбойник 4 (первичный сепаратор), который направляет поток газа для подсушки загружаемого продукта. Переливной порог 5 обеспечивает заданный уровень кипящего слоя.

На рис. 7.16 показана вибросушилка фирмы «Ангидро» (Дания). Корпус установки, состоящий из прямоугольного желоба 2 с газораспределительной решеткой 5, с помощью амортизаторов 8 и пружин 7 установлен на несущей раме 6, которая опирается на фундамент.

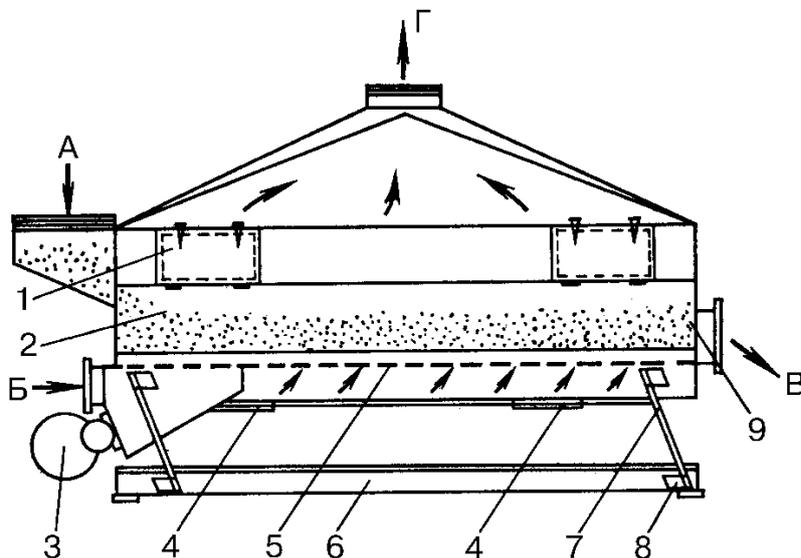


Рис. 7.16. Вибросушилка:

1 – смотровые окна; 2 – желоб; 3 – вибратор с электродвигателем; 4 – выгрузные люки; 5 – газораспределительная решетка; 6 – рама; 7 – пружины; 8 – амортизаторы; 9 – сливная перегородка; А – влажный материал; Б, Г – теплоноситель; В – сухой материал

Теплоноситель подается под решетку 5 и, пройдя через слой, поступает в вытяжной воздуховод. Привод сушилки состоит из маятникового двигателя-вибратора 3 направленного действия с регулируемым дебалансом и частотой колебаний. Скорость движения материала от загрузочного штуцера к сливной перегородке 9 может регулироваться за счет изменения угла наклона газораспределительной решетки 5, амплитуды и частоты колебаний. Высота слоя материала регулируется изменением высоты сливной перегородки 9.

Традиционным методом сушки растворов, суспензий и пастообразных полимеров является сушка распылением. Распылительная сушилка представляет собой коническо-цилиндрический аппарат, в котором происходит диспергирование материала при помощи специальных диспергаторов в поток теплоносителя. Для распыления используют различные методы: механический, пневматический, с помощью центробежных дисков. При механическом методе применяют форсунки, в которые жидкость подается при давлениях 2,5...20 МПа. В пневматических форсунках распыление происходит скоростной струей газа или пара, который подается под давлением 0,4...0,6 МПа. Широкое распро-

странение получило распыление центробежными дисками, вращающимися со скоростью до 10 с^{-1} в поток теплоносителя.

7.7. Заключение

Производство полимерных материалов складывается из целого ряда химических и физических процессов, которые могут происходить одновременно (параллельно) в одних и тех же аппаратах или последовательно. Основными процессами в производстве полимерных материалов являются полимеризация и поликонденсация. К тому же каждая из них протекает в массе, расплаве, растворе, эмульсии и т. д. Помимо основной стадии – химического превращения мономеров в полимеры – имеются и другие, такие как подготовка сырья, очистка мономеров, а также заключительные стадии: выделение полимера, его сушка и т. д.

Студент должен хорошо знать типовые методы химической технологии полимеров, разбираться во взаимосвязи операций в методах и уметь комплектовать оборудованием эти стадии. Это поможет изучить то или иное промышленное производство полимерных материалов, а также поможет в управлении такими производствами в будущем.

Глава 8. Введение в технологию переработки полимерных материалов

8.1. Классификация методов переработки полимерных материалов

Под переработкой полимерных материалов понимают комплекс процессов, которые обеспечивают получение изделий конкретной заданной формы. Число методов переработки полимерных материалов достигает несколько десятков. При этом выбор метода переработки полимерного материала в изделия в каждом конкретном случае определяется такими факторами, как конструктивные особенности изделия и условия его эксплуатации, технологические свойства материалов, а также рядом экономических факторов (стоимость, серийность и т. д.).

Как известно, полимерные материалы могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В соответствии с этим все методы переработки полимерных материалов делят на следующие:

1. Формирование изделий из полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии. Формирование изделий из полимеров объединяет следующие основные процессы:
 - прессование (прямое и трансферное);
 - литье под давлением;
 - экструзия и каландрирование.

Во всех перечисленных процессах изделия оформляются под действием тепла и давления. Самые высокие давления необходимы для литья под давлением, а прессование и экструзия (выдавливание) смогут быть выполнены при более низком давлении.

2. Формирование изделий из полимерных материалов, находящихся в высокоэластическом состоянии. В этих процессах формование изделий из листов, находящихся в высокоэластическом состоянии, происходит под действием тепла. К этим процессам относят: пневмоформование, вакуумформование, формование сжатым воздухом, штампование, комбинированное формование.

Формование нагретого листа изделия производится под действием давления.

3. Формование из полимерных материалов, находящихся в твердом состоянии (кристаллическом или стеклообразном), осно-

ванное на способности таких полимеров проявлять вынужденную высокоэластичность (штамповка при комнатной температуре, прокатка и др.). К этому классу методов относят:

- разделительная штамповка;
- обработка резанием.

Разделительной штамповкой получают изделия из листовых и слоистых пластиков воздействием только давлением.

4. В некоторых процессах формования изделий при комнатной температуре полимерные материалы находятся в текучем состоянии. Этот класс методов переработки объединяет следующие процессы:

- производство объемных изделий из стеклопластиков;
- производство изделий из полимерно-мономерных смесей.

Формование изделия в этих процессах протекает без нагрева или с незначительным подогревом, без давления или под небольшим давлением.

5. Другие методы переработки полимерных материалов. К этим методам относят процессы спекания порошкообразных полимерных материалов. Этот класс методов объединяет следующие процессы:

- производство изделий из порошков в динамическом состоянии. Этим методом получают трубы больших диаметров из полиэтилена.
- производство изделий из порошков в статическом состоянии (изделий из полиэтилена и других материалов);
- напыление порошкообразных полимеров.

Все методы переработки полимерных материалов, в свою очередь, делят:

- на подготовительные;
- на основные;
- на завершающие.

8.2. Подготовительные методы

Среди подготовительных методов выделяют следующие:

- смешение;
- вальцевание;
- таблетирование;
- гранулирование.

Так, смешение используют для получения смеси основного полимера с различными ингредиентами, которые призваны улучшать свойства полимерного материала и изделий из него. Вальцевание служит не только для получения однородной массы материала или перевода полимерного материала в состояние, облегчающее его дальнейшую переработку (подогрев, пластикация), но может проводиться также с целью получения из полимерного материала листов и пленок, охлаждения материала и придания ему формы, удобной для дальнейшей переработки, дробления, размола и т.п.

Процесс вальцевания заключается в многократном пропускании массы полимерного материала через зазор между валками. При этом на материал оказывается интенсивное силовое воздействие, приводящее к его разогреву, перемешиванию, гомогенизации.

Таблетирование применяют с целью получения из полимерных материалов стабильных масс по массе прочных таблеток заданной формы. Использование таблеток в последующем их прессовании позволяет повысить точность дозирования, уменьшить потери сырья, снизить продолжительность цикла, улучшить условия труда рабочих.

И наконец, гранулирование проводится для получения из расплава полимерного материала гранулята – сыпучего зернистого продукта, состоящего из однородных по размеру и форме частиц. Использование полимерного материала в виде гранул стабилизирует режим работы оборудования, облегчает дозирование сырья, повышает производительность машин и качество готовых изделий.

8.3. Основные методы переработки полимерных материалов

Термопласты могут быть переработаны любым методом пластической деформации, а термореактивные полимерные материалы – в основном методом горячего прессования. Термопластичные материалы в этом отношении имеют большое преимущество, так как их можно перерабатывать наиболее прогрессивными методами – экструзией и литьем под давлением, обеспечивающими изготовление изделий от самой простой конструкции до наиболее сложной.

Экструзия

Экструзия широко применяется для изготовления из термопластов лент, трубок, пленок, листов, а также для покрытия проводов полимерной изоляцией. Процесс экструзии заключается в непрерывном выдавливании расплава полимера через формующую головку, придании ему

необходимой конфигурации и последующем охлаждении изделия. Течение расплава через формующую головку происходит под действием давления, которое создается шнековым или дисковым экструдером. На рис. 8.1. приведена схема работы экструдера.

Твердый полимер поступает через бункер 4 в цилиндр машины 8, разогревается в цилиндре и в виде вязкой массы непрерывно выдавли-

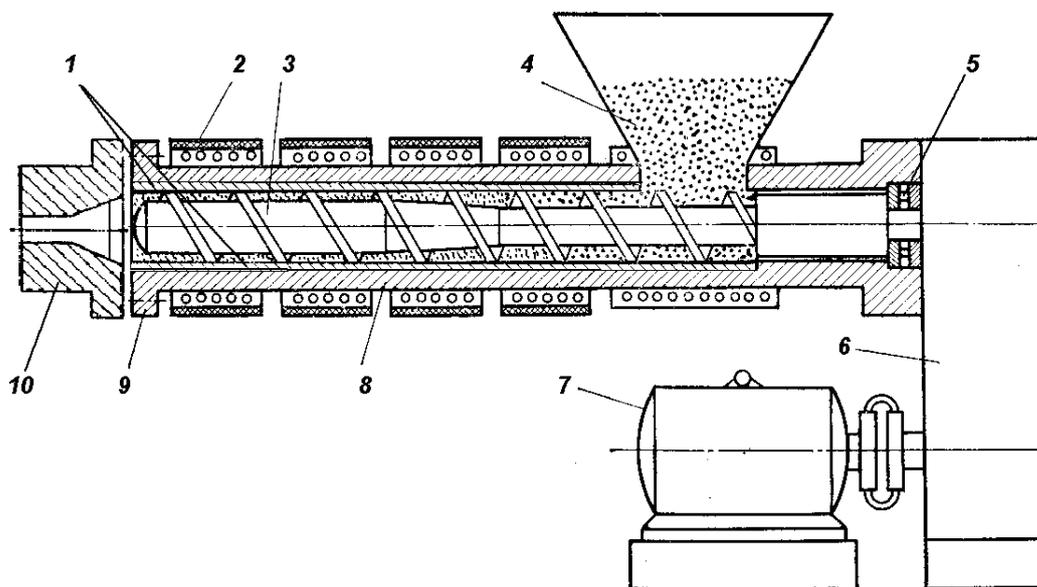


Рис. 8.1. Принципиальная схема одночервячного экструдера:

- 1 – гильза; 2 – электронагреватель; 3 – червяк; 4 – загрузочный бункер; 5 – упорный подшипник; 6 – редуктор; 7 – электродвигатель; 8 – материалный цилиндр; 9 – фланец; 10 – профилирующая головка

вается шнеком 3 через сопло 10, имеющее различные профили. При прохождении через сопло и выходе из него полимерная масса охлаждается и затвердевает в виде профильных изделий (с сечением сопла).

При изготовлении изделий методом экструзии в полимерах протекают в основном физические процессы, например переход из одного физического состояния в другое. К химическим процессам, протекающим при экструзии, можно отнести термическую и механическую деструкцию полимеров, обусловленную, соответственно, высокими температурами и большими сдвиговыми напряжениями, возникающими при течении расплава полимера в рабочих узлах экструдера и формующей головки.

При плавлении, перемещении и продавливании макромолекулы ориентируются в пространстве, особенно если материал подвергают дополнительной вытяжке. При этом прочность материала резко возрастает. Ориентация очень сильно влияет на свойства полимерного материала.

ла. Например, прочность полистирола отпрессованного 40...50 МПа, а прочность ориентированной пленки 90...120 МПа.

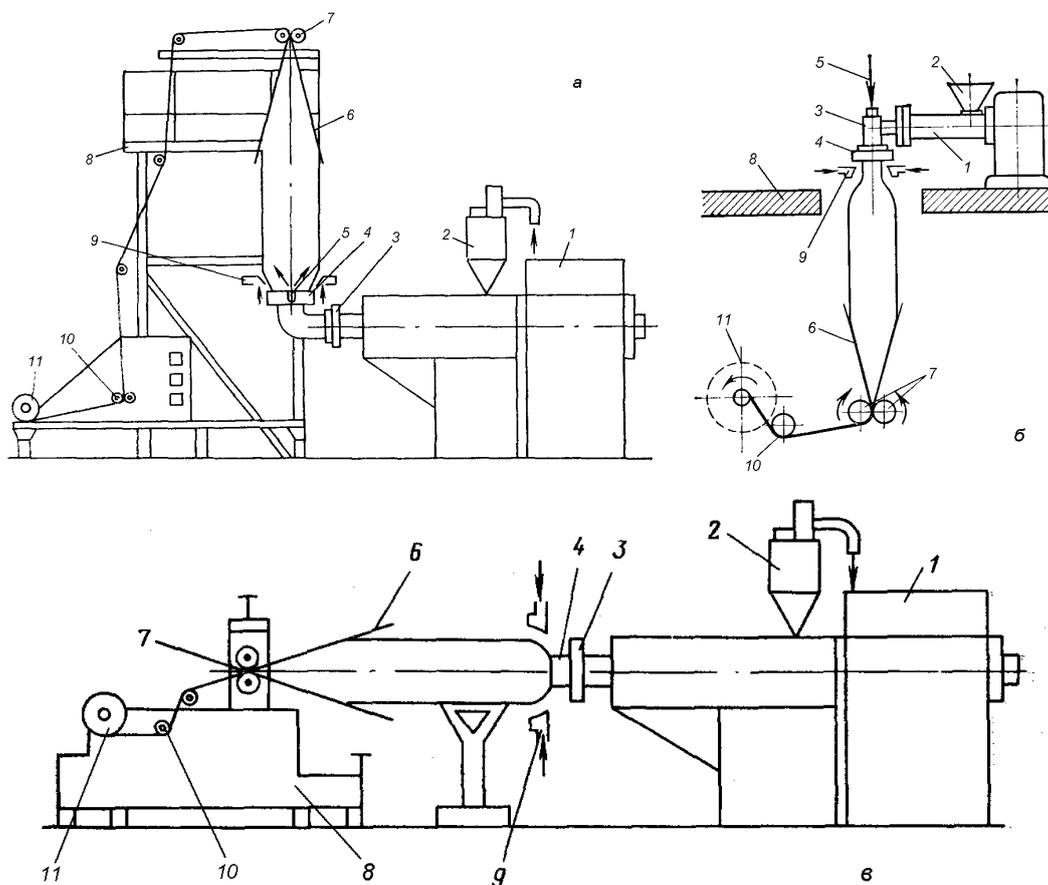


Рис. 8.2. Агрегат для производства пленки выдуванием:

а – по схеме «снизу–вверх»; *б* – по схеме «сверху–вниз»;

в – по горизонтальной схеме;

1 – экструдер; *2* – бункер; *3* – фильтр; *4* – головка; *5* – воздуховод; *6* – складывающиеся щетки; *7* – тянущие валки; *8* – эстакада; *9* – охлаждающее кольцо; *10* – направляющие валки; *11* – намоточное устройство

На рис. 8.2 показана схема работы агрегата для получения полимерных пленок методом раздувания трубки (рукава), получаемой экструзией.

Принцип работы ясен из рисунка.

Литье под давлением

Литье под давлением также широко используется для переработки в изделия полимерных материалов, причем термопластичных. На рис. 8.3 показана схема изготовления изделий из термопластов литьем под давлением.

Сущность метода состоит в заполнении оформляющей полости формы через литниковый канал расплавом полимерного материала с последующим его уплотнением и фиксацией формы за счет охлаждения или протекания химической реакции отверждения. Этим методом перерабатываются практически все термопласты, терморезистивные материалы и большинство марок резиновых смесей.

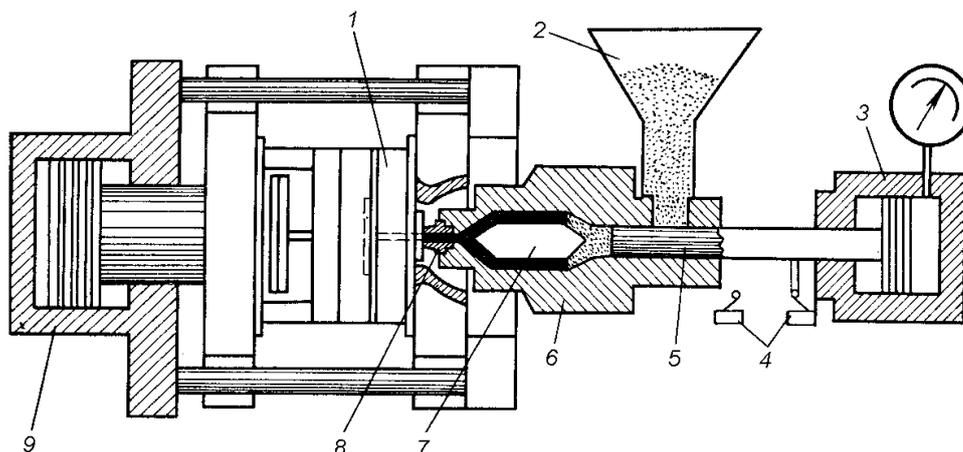


Рис. 8.3. Принципиальная схема литевой машины:

- 1 – форма; 2 – бункер; гидравлический цилиндр впрыска; 4 – конечные выключатели; 5 – литевой плунжер; 6 – нагревательный цилиндр; 7 – торпеда; 8 – форсунка; 9 – замыкающий пресс

Термопластичный материал в виде порошка или гранул загружается через бункер в нагретый цилиндр литевой машины, переходит в нем в вязкотекучем состоянии и с помощью плунжера передавливается через сопло в холодную форму, периодически присоединяемую к соплу литевой машины. Заполнив форму, полимерная масса охлаждается и затвердевает, приобретая очертания формы. Готовое изделие извлекают из формы выталкивателем. Для ускорения расплавления полимерного материала внутрь цилиндра вставляют металлическую торпеду с электрическим обогревом.

Современные конструкции литевых машин позволяют получать изделия двух и более цветов, пористые изделия, многослойные изделия и др. Цикл изготовления одного или нескольких даже сложнейших изделий составляет 20...60 с.

Каландрирование

Метод каландрирования применяют для получения пластин, листов и пленок из термопластов. Полимер вместе с пластификатором и

красителем подвергают вальцеванию, а затем пропускают через каландр, состоящий из нескольких пар валов, лежащих один над другим. Так вырабатывают пленочный пластикат для сумок, плащей и накидок из поливинилхлорида. На рис. 8.4 показана схема получения пленки на

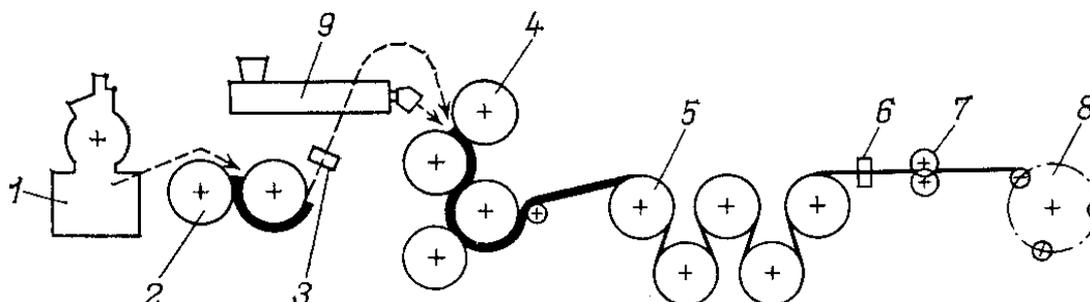


Рис. 8.4. Принципиальная схема каландровой линии:

1 – смеситель; 2 – вальцы; 3 – детектор металла; 4 – каландр; 5 – охлаждающие барабаны; 6 – толщиномер; 7 – устройство обрезания кромок; 8 – приемное устройство; 9 – экструдер

каландре.

Готовую пленку на приемном устройстве разрезают на листы или сматывают в рулоны.

Горячее прессование

Методом горячего прессования изготавливают изделия в основном из фенопластов, аминопластов и других термореактивных полимерных материалов. Принцип горячего прессования в форме показан на рис. 8.5.

Прессовочный порошок или таблетки помещают в предваритель-

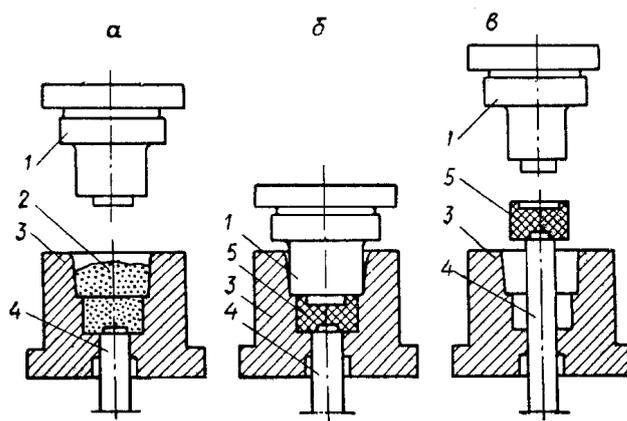


Рис. 8.5. Схема прямого прессования:

а – заполнение формы сырьем; *б* – формование; *в* – выталкивание изделия;
1 – пуансон; 2 – пресс-материал; 3 – матрица; 4 – выталкиватель; 5 – деталь

но разогретую до температуры 160...185 °С металлическую пресс-форму. При нагреве и под давлением производят прессование.

Обычно применяют так называемое прямое прессование, используемое для изделий несложной формы, как правило, с расширением вверху. Пресс-форма состоит в основном из двух разъемных частей: нижней – матрицы и верхней – пуансона. Размягченный пресс-порошок под давлением заполняет пресс-форму, которая остается нагретой и замкнутой до полного отверждения пресс-материала. Достигается это обычно при выдержке пресс-форм под прессом в течение нескольких минут. За это время смола пресс-порошка отверждается. После этого пресс-форму открывают и извлекают еще горячее отформованное изделие, но уже неспособное размягчаться.

8.4. Завершающие методы

Они предназначены для придания готовым изделиям определенного внешнего вида, создания неразъемного соединения отдельных элементов изделия. Важнейшими из этих методов являются механическая обработка изделия, сварка, нанесение декоративных покрытий.

После прессования, литья или другого процесса формования получают, как правило, с заусенцами (гротом или облоем) и литником, подлежащим удалению с помощью механической обработки. Удаление облоя, остатков литника, зачистку царапин и неровностей обычно производят на шлифовальных станках. Многие детали изделия изготавливают вырубным штампованием (вырубанием) из листовых полимерных материалов на специальных штампах. Они служат конструкционной или электроизоляционной основой радиодеталей и др.

Спекание порошков, предварительно спрессованных в заготовку (трубку, лист), наиболее часто применяют при переработке фторопластов.

Сварку и склеивание применяют при изготовлении изделий из предварительно подготовленных деталей, чаще всего из листов и пленок. Сварку деталей из термопластов осуществляют под горячим прессом или роликом, нагретым газом, токами высокой частоты, горячим инструментом и т. п. Склеивание применяют для соединения деталей, как из одинаковых, так и из разнородных пластиков. Прочность склеивания зависит от вида клея и характера склеиваемых поверхностей. Склеивают растворами и расплавами полимеров или подходящими органическими растворителями, которыми смачивают поверхность деталей, подлежащих склеиванию.

Обычно изделия из полимерных материалов после формования не требуют специальной отделки. Лишь механически обработанные поверхности после зачистки облоя и литников тщательно полируют (до блеска). Для некоторых изделий применяют двухцветное литье, а также

декорирование их поверхности гравированием, горячим тиснением, раскрашиванием (печать), металлизацией. Эти декоративные эффекты получают непосредственно при формовании изделий или после его окончания, а процедура называется отделкой и декорированием.

8.5. Заключение

Производство полимерных материалов складывается из целого ряда химических и физических процессов, протекающих последовательно или параллельно в различной реакционной аппаратуре. Однако синтезированный полимерный материал находится только в начале своего долгого пути к потребителю. Это определяется тем, что сам по себе полимер никому не нужен, значение имеют только изделия (или, по крайней мере, полуфабрикаты) из него. Так что полимерный материал должен быть соответствующим образом переработан в изделия.

Студент должен хорошо уяснить типовые методы химической технологии получения и переработки полимеров, разбираться во взаимосвязи операций и стадий этих методов, уметь комплектовать эти технологические стадии соответствующим оборудованием. Это поможет ему изучить то или иное промышленное производство полимерных материалов, а также поможет в управлении таким производством.

Глава 9. Свойства полимерных материалов

9.1. Понятие «свойство полимера»

Свойство – сторона предмета, обуславливающая его различие или сходство с другими предметами и проявляющаяся во взаимодействии с ними (например упругость, тепло- и электропроводность и др.).

Основные свойства полимеров формируются в процессе их промышленного синтеза из мономеров и определяются как их элементным составом и пространственным строением образующихся макромолекул, так и технологическими способами их получения в реальных условиях. Элементный состав и пространственное строение макромолекул, составляющих данный полимер, задают однозначно определенный комплекс их свойств и относятся к группе детерминированных (химических факторов).

Технологический путь (т. е. способ и условия синтеза полимеров) также оказывает влияние на их свойства, но вследствие статистического характера образования макромолекул образует вторую стохастическую (технологическую) группу факторов. Таким образом, свойства образующихся в процессах синтеза полимеров формируются двумя типами процессов: детерминированными, независимыми от технологии их получения, и стохастическими, определяемыми способом их синтеза. Ниже рассмотрим их несколько подробнее.

Химический состав полимера оказывает определяющее влияние на его свойства. Например, теплостойкость полимеров обуславливается наличием в его макромолекуле химических связей, обладающих высокой энергией диссоциации, таких как C–F (полифторэтилены) или фрагментов молекулярной структуры, способных к диссоциации поглощаемой энергии, систем сопряженных по всей молекуле кратных связей, ароматических циклов и т. п. Примерами могут служить полиацетилены, полиарилаты, ароматические полиамиды и т. п.

Механические свойства полимеров в значительной степени обуславливаются строением макромолекулы. Например, на их прочность большое влияние оказывают заместители в основной углеводородной цепи. Так, введение атомов хлора в молекулу этилена (ПВХ) приводит к почти двухкратному увеличению на растяжение и изгиб (с 27 до 50...70 и с 25...40 до 80...120 МПа, соответственно, но при уменьшении относительного удлинения с 400...900 до 15...20 %). Такой эффект наблюдается также при замещении одного из атомов водорода в этилене на фенильный радикал (полистирол), но при этом значительно снижается

ударная прочность в ряду: ПЭ (не ломается), ПВХ – 10...17 МПа, ПС – 10 МПа.

Еще более существенное влияние на эксплуатационные свойства полимеров оказывают гетероатомы в основной цепи. Так, полиформальдегиды и полиамиды, содержащие гетероатомы в основной цепи, при средней молекулярной массе 30...100 и 8...25 тыс. а.е.м. оказываются механически более прочными, чем ПВХ ПС. Их прочность к растяжению и изгибу приближается к прочности стали, что обуславливает возможность их применения в качестве конструкционных материалов – ее заменителей.

Все эти свойства обусловлены различием в энергиях связей между атомами, составляющими макромолекулу. Однако не меньшее влияние оказывает и микроструктура полимерной цепи. Здесь важную роль играет порядок присоединения молекул мономеров к растущему концу макромолекулы и связанная с этим способность образовывать регулярные структуры, в том числе и одинаковой оптической или другой симметрии. Такая регулярность обуславливает возможность образования надмолекулярных структур (НМС), которые, естественно, сильно влияют на механические свойства полимеров. Например, установлено, что изотактические полимеры имеют более низкую температуру стеклования, а наиболее высокую – синдиотактические. А вот атактические полимеры занимают среднее положение. Изотактический полиметилметакрилат имеет температуру стеклования 43...50° С, синдиотактический – 115...120° С, а атактический – 90...100° С. Столь же сильные различия в свойствах имеются у цис- и трансизомеров полиизопрена (натуральные каучуки, гуттаперча).

Наконец, совместная полимеризация двух и более мономеров также позволяет управлять механическими и эксплуатационными свойствами полимеров. Здесь, помимо регулирования соотношения мономеров, большое значение приобретает микроструктура макромолекул сополимеров, свойства которых сильно зависят от величины блоков сомономеров и различаются существенно для чередующихся, статистических и блок-сополимеров. Например, сопоставление свойств строго чередующегося и статистического сополимера акрилонитрила с бутадиеном показало, что первый из них более эластичен по сравнению со статистическим, при относительном удлинении 400 % против 220 % для статистического продукта.

Привитые сополимеры позволяют направленно изменять свойства исходных полимеров. Примером может служить прививка стирола на бутадиеновый каучук, дающая ударопрочный полистирол.

Современное состояние наших знаний о механизмах реакций синтеза полимеров при различных способах их инициирования (радикальный, ионный) на свойства позволяет сознательно выбирать тот из них, который обеспечит заданную микроструктуру макромолекул получаемого полимера, а следовательно и заданное сочетание его свойств.

На свойства полимерных материалов не меньшее значение оказывает и технологический способ их синтеза. Влияние это проявляется через зависимость от технологических условий параметров ММР образующегося полимера. Процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров к активному центру по своей природе является стохастическим, и следовательно конечный продукт будет являться статистической смесью макромолекул разной длины и может быть охарактеризован только статистическим набором параметров распределения этой смеси, которые, в свою очередь, могут зависеть от условий синтеза.

Именно эти две особенности полимеров обуславливают появление у них специфических физико-химических и физико-технических свойств, оказывающих влияние как на их потребительские качества, так и на методы их синтеза в реальных производственных условиях. Последнее является главным предметом изучения химической технологии полимеров как отрасли науки. Величина средней степени полимеризации и показателя полидисперсности играют здесь значительную роль. Например, известна зависимость от степени полимеризации таких важных для полимеров характеристик, как механическая прочность.

Термическая стабильность имеет вид кривой с насыщением, причем критические в этом отношении величины, естественно, зависят от типа мономера. Для полиолефинов требуются средние степени полимеризации, имеющие порядок тысяч – десятков тысяч. С увеличением степени полимеризации возрастает термическая стабильность полимера. Улучшаются механические и термические характеристики с уменьшением полидисперсности полимера, поскольку наиболее термически нестабильны фракции с низкой степенью полимеризации. Однако при этом существенно ухудшается способность полимера к переработке в изделия различными методами. Например, полиэтилен для получения пленочных материалов должен иметь показатель полидисперсности порядка 4...6, для эластомеров лучшее его значение около 2 и т. д.

Степень разветвленности также сильно влияет на механические и эксплуатационные качества полимерных материалов. Разветвленность полимеров обуславливается протеканием побочных реакций передачи цепи на полимер. Это сопровождается значительным расширением ММР полимера за счет вовлечения в реакцию неактивных макромоле-

кул. В большинстве случаев это является нежелательным и ограничивает допустимую степень полимеризации. Так, например, уменьшение разветвленности с 161,5 до 5 на 1000 атомов основной цепи и увеличение степени кристалличности с 85...87 % до 90...93 % полиэтилена среднего давления по сравнению с полиэтиленом низкого давления приводит к увеличению прочности последнего на растяжение и изгиб, а также поверхностной твердости на 15...30 %.

По своим физико-техническим свойствам ПЭВД, ПЭСД, ПЭНД различаются существенно. Причина этого заключается в том, что параметры, характеризующие их ММР, в сильной степени зависят не только от физико-химических закономерностей их образования, но также и от условий проведения процесса в конкретном реакторе. Изменение вязкости реакционной смеси ведет к нарушению массо- и теплообмена в реальных реакторах, появлению градиентов температур и концентрации, что сразу же сказывается на скоростях элементарных реакций, и как результат – на параметрах ММР образующегося полимера.

Таким образом, применяя тот или иной путь синтеза полимера, можно в широких пределах регулировать его свойства – как детерминированные, определяемые химическим составом и механизмом реакции их синтеза, так и стохастические, зависящие в значительной степени от технологии их получения и отражаемые в параметрах их ММР.

9.2. Технологические свойства полимеров

Синтезированный полимер не может быть непосредственно объектом потребления.

Это определяется тем, что нужны только изделия из него, так что полимерный материал должен быть соответствующим образом обработан и переработан. Осуществление переработки полимерных материалов в изделия с требуемыми эксплуатационными характеристиками зависит от так называемых технологических свойств полимеров и композиций на их основе. Технологические свойства полимеров – это совокупность их характеристик, определяющая выбор процессов переработки. Набор показателей, входящих в эту совокупность, зависит от конкретно решаемых научно-технических задач. Основные технологические свойства полимеров можно подразделить на несколько групп. Ниже будут кратко охарактеризованы важнейшие из них.

Реологические свойства определяют поведение материала при деформировании в твердом и жидком агрегатном состояниях. Они имеют во многих случаях первостепенное значение при выборе метода переработки, расчета конструктивных и технологических параметров машин, интенсификации различных процессов формования изделий.

Эти свойства подразделяют на следующие:

- *вязкостные*, определяющие механизмы и процессы вязкого течения и саму возможность придания полимеру требуемой формы;
- *релаксационные*, определяющие процессы релаксации касательных и нормальных напряжений, высокоэластической деформации, ориентации макромолекулярных цепей и т. д.

Эти реологические свойства проявляются, как правило, комплексно, при различных типах деформирования, имеющих место в процессах переработки полимерных материалов.

Теплофизические свойства определяют отношение материала к нагреванию и охлаждению (коэффициенты тепло- и температуропроводности, удельная теплоемкость и т. п.) и подчиняются законам термодинамики и теплопередачи. Эти свойства характеризуются изменением объема полимера при воздействии температурных полей (тепловое расширение и сжатие материалов), термомеханическими и структурными превращениями при стекловании и кристаллизации и другими особенностями поведения полимеров при переработке.

Стабильность полимеров – это их комплексная характеристика. Она оценивает стойкость полимера к термоокислительной, гидролитической и механической деструкции в процессах его подготовки (сушки, измельчения, смешения и т. п.) и переработки. Химические превращения полимеров под действием температуры, влаги и кислорода интенсифицируются в поле механических напряжений. Реакции полимеров под напряжением во многом определяют не только реологические свойства и выбор температурно-скоростных режимов переработки, но и комплекс свойств и эксплуатационных характеристик получаемых изделий.

Физические характеристики полимеров в твердом состоянии включают в себя коэффициент трения, насыпную плотность, гранулометрический состав, угол естественного откоса, сыпучесть и другие характеристики сырья, перерабатываемого в виде порошка и гранул, крошки и мелких зерен. Эта группа технологических свойств определяет такие важные процессы, как дозирование полимера, его захват рабочими органами перерабатывающих машин (например заполнение зоны загрузки шнека при пластикации и экструзии), уплотнение (при прессовании, таблетировании, экструзии), и существенно влияет на выбор конструкций дозаторов зоны загрузки экструдеров, таблеточных машин и т. п. Они же определяют условия хранения и транспортирования твердых полимерных материалов. Так, порошкообразный полипропилен с повышенным содержанием атактической фракции (более 6...9 масс. %)

во многих случаях оказывается нетехнологичным, в силу того, что низкая сыпучесть и склонность частиц к слипанию резко осложняет пневмотранспортирование порошка из реактора и промывателей в гомогенизаторы, смесители, а также в питатели экструдеров.

Технологические свойства полимерных материалов определяются тремя важнейшими факторами:

- фундаментальными характеристиками полимеров;
- условиями подготовки материалов к переработке;
- параметрами самих процессов переработки.

В этой связи целесообразно рассмотреть влияние фундаментальных характеристик и параметров процессов переработки полимеров на их технологические свойства.

Изучением связи технологических свойств полимерных материалов с их химическим строением, ММР, структурой и другими фундаментальными характеристиками ученые занимаются давно. В настоящее время связь строения технологических свойств с основными характеристиками полимеров на качественном уровне изучена достаточно хорошо. А вот надежных количественных корреляций между ними до сего времени нет, что не позволяет по параметрам химического строения, молекулярно-массовым характеристикам и другим показателям с достаточной для инженерной практики точностью рассчитывать технологические свойства. Ученые многих стран работают над этой проблемой.

Различные технологические свойства полимеров имеют различную чувствительность к изменению основных характеристик и параметров процессов переработки. Так, теплофизические свойства полимеров (коэффициент термического расширения и другие), а также влагопоглощение главным образом зависят от химического строения, определяющего полярность, гибкость макромолекулярных цепей, способность к образованию различных надмолекулярных структур, то есть от фундаментальных свойств полимеров. Такие параметры процессов переработки, как давление, температура также влияют на теплофизические свойства полимерных материалов, но в меньшей степени, чем основные структурно-химические факторы.

Характеристики сыпучих (порошкообразных и гранулированных) полимеров – насыпная плотность, гранулометрический состав, сыпучесть и другие – наоборот определяются, прежде всего, технологией и режимами получения изделий из полимеров. В этом отношении показательны характеристики гранул – диаметр, отношение длины к диаметру и форма, которые можно регулировать, варьируя геометрические параметры фильер экструзионных головок, скорость и температуру экструзии и т. д.

Стойкость полимерных материалов к термоокислительной, гидролитической и механической деструкции определяется природой полимера, эффективностью и количеством введенного в полимер стабилизатора, а также параметрами процессов переработки, прежде всего температурой, напряжением деформации, временем пребывания полимера в поле термомеханических воздействий и средой, в которой он находится (воздух, азот или другой инертный газ).

Вязкостные, высокоэластические и релаксационные свойства расплавов и растворов полимеров определяются их химическим строением, молекулярной массой и ММР. В значительной степени они зависят также от температуры, напряжения, скорости деформации и давления, т. е. от широкого набора технологических параметров переработки.

В настоящее время убедительно доказано, что неньютоновское течение полимерных материалов оказывается следствием их полидисперсности. Существенное влияние на реологические свойства полимеров оказывают технологические параметры переработки, а для некоторых термопластов еще влажность образцов. Степень влияния температуры, давления, скорости и напряжения деформации зависит от природы и основных характеристик полимера. Так, например, влияние температуры определяется в первую очередь гибкостью макромолекул и межмолекулярным взаимодействием. Гибкие линейные неполярные полимеры имеют низкий температурный коэффициент вязкости. Разветвленность макромолекул полиэтилена, например, приводит к возрастанию значения энергии активации вязкого течения практически вдвое (42...50 кДж/моль). Для жестких термопластов с громоздкими группами в основной цепи или заместителями (полистирол) характерна сильная зависимость вязкости расплавов от температуры, причем энергия активации вязкого течения составляет величину порядка 100...110 кДж/моль.

С повышением полидисперсности промышленных полимеров снижаются скорость и напряжение сдвига, начиная с которых течение расплава отклоняется от ньютоновского, т. е. становится аномальновязким. Подробную информацию по этим и другим вопросам можно найти в монографиях и периодических изданиях.

9.3. Прочность и деформация полимерных материалов

Из всех многочисленных свойств полимеров механические свойства являются основными. Это обусловлено тем, что они обеспечивают сохранение формы и размеров изделия при действии внешних механических сил. В зависимости от величины и продолжительности действия механических сил полимерные материалы подвергаются деформации

или разрушению. Соответственно различают деформационные и прочностные свойства. Так, первые свойства характеризуют способность полимера деформироваться под воздействием механических напряжений, а прочностные – способность сопротивляться разрушению.

Работоспособность полимерного материала во многом определяется режимом его деформирования, и, прежде всего, характером действия внешних механических сил. В соответствии с этим различают статические и динамические нагружения. При этом к статическим относят воздействия при постоянных нагрузках или деформациях (ε), а также при небольших скоростях нагружения, а к динамическим – ударные или циклические воздействия.

Под механической прочностью понимают свойство полимерного материала противостоять разрушению, происходящему в результате действия внешних усилий. Внешнее воздействие на тело определяет величину возникающего в нем напряжения (σ):

$$\sigma = \frac{P}{S}, \text{ Па,}$$

где P – деформирующая сила; S – площадь поперечного сечения образца.

Полимерные материалы в целом относятся к упруго вязким материалам. Они достаточно прочны и в то же время способны к значительным как упругим, так и пластическим деформациям. Деформация полимерных материалов обусловлена перемещением макромолекул или их агрегатов.

Деформацию подразделяют на упругую, высокоэластическую и пластическую. Упругая деформация описывается законом Гука:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon,$$

где E – модуль упругости.

Упругая деформация связана со способностью тела полностью восстанавливать свою исходную форму сразу же после снятия нагрузки. С увеличением нагрузки проявляется вынужденная высокоэластическая деформация, когда изменение размеров полимерного тела происходит вследствие перемещения сегментов цепей макромолекул под действием приложенной силы. Наконец, при достижении определенного значения нагрузки полимерный образец может испытывать необратимую пластическую деформацию.

На рис. 9.1 приведена кривая деформации стеклообразного полимера в координатах $\sigma - \varepsilon$.

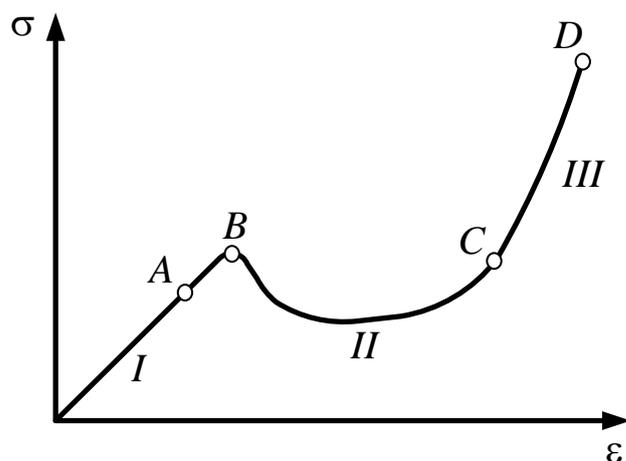


Рис. 9.1. Зависимость деформации от напряжения стеклообразного полимера

Из рис. 9.1 следует, что до точки *A* полимер деформируется упруго в соответствии с законом Гука (напряжение пропорционально деформации). Форма образца практически не изменяется (стадия *I*). Деформационные свойства оцениваются модулем упругости E и упругой деформацией ε .

В точке *A* начинается вторая стадия, характеризующаяся сильным растяжением образца при незначительном росте напряжения. Деформацию стеклообразного полимера на втором участке называют «холодным» течением.

В начале этой стадии в точке *B* напряжение несколько снижается и образец утончается, возникает так называемая «шейка» и дальнейшее растяжение образца происходит только за счет удлинения «шейки» (стадия *II*).

В точке *C* весь образец переходит в «шейку» и начинается третья стадия растяжения. Образец в виде «шейки» растягивается по всей длине равномерно вплоть до разрыва в точке *D*, при этом напряжение вновь практически пропорционально удлинению.

Прочностные свойства, а также деформационные свойства полимерных материалов устанавливают с помощью механических испытаний. Чем сильнее, тем значительнее изменение структуры и свойств полимерных материалов.

Установлено, что при температуре ниже температуры стеклования полимер ведет себя как упругое тело, при повышении температуры при аналогичных напряжениях проявляются пластические и эластические свойства и при температуре выше температуры текучести имеют место вязкотекучие деформации. При изменении температуры нагруженного

полимерного образца изменяются его физико-механические показатели и долговечность, которую принято называть длительной прочностью.

При выборе полимерного материала и способа изготовления из него изделия необходимо учитывать условия эксплуатации, свойства полимеров и их изменения в процессе эксплуатации. Например, линейным полимерам при действии механических напряжений, особенно при повышенных температурах, свойственна ползучесть, т. е. накопление остаточных деформаций, что приводит к деформации изделия (например, увеличению диаметра труб, утончению стенок, вздутию линолеума из ПВХ). Поэтому изделия, подвергающиеся многократным деформациям, целесообразно изготавливать из сетчатых или армированных полимеров. Для предупреждения преждевременного деформирования изделий необходимо, чтобы они работали при усилиях, не превышающих предела текучести в условиях эксплуатации. Наибольшее влияние на свойства полимеров оказывает температура, величина и частота нагружения. Оптимальные температуры эксплуатации линейных полимеров должны быть не ниже температуры хрупкости и не выше температуры механического стеклования (для аморфных полимеров) или температуры плавления для кристаллических полимеров. Нижний предел температурного интервала эксплуатации сетчатых эластомеров обычно не должен быть ниже температуры механического стеклования или температуры хрупкости, а верхний – температуры начала термического разложения полимера.

Под ударной прочностью понимают способность полимерного материала сопротивляться нагрузкам, приложенным с большой скоростью. Ее часто называют ударной вязкостью. Существуют два основных способа определения ударной вязкости. По первому методу (ГОСТ 4647–69) образцы в виде стандартного бруска (6х6х60) или (10х15х120) с надрезом, или без него – испытывают на маятниковом копре, имеющем две опоры для установки образца. Удар по образцу маятником осуществляют посередине образца. На взлете маятник отклоняет регистрирующую стрелку прибора, после чего по показаниям на шкале считывают значение работы деформации.

По второму способу образец закрепляется консольно (ГОСТ 14335–69). Маятник ударяет по выступающему концу образца, теряет энергию и на взлете отклоняет на определенный угол стрелку регистрирующего устройства.

Под твердостью понимают способность полимерного материала сопротивляться вдавливанию в него других тел. Твердость характеризует механические свойства поверхности материала. По твердости определяют возможные пути эффективного использования полимерного ма-

териала. Так, твердые полимерные материалы применяют для изготовления деталей конструкционного назначения: зубчатых колес, тормозных систем, деталей резьбовых соединений и т. д. Полимерные материалы мягкие, эластичные, имеют низкую твердость и могут использоваться в качестве герметизирующих уплотнительных материалов. По величине твердости можно судить о модуле упругости, значении коэффициента Пуассона и пластичности.

Известные методы определения твердости отличаются геометрией индентора, т. е. вдавливающего в полимер предмета. Так, по методу Бриннеля вдавливают в полимер шарик, по методу Роквелла – алмазный или металлический конус, по методу Виккерса – алмазную пирамидку.

Значение твердости по Бриннелю (HB) рассчитывают по формуле:

$$HB = \frac{N}{\pi \cdot d \cdot h}, \text{ Па,}$$

где N – усилие, приложенное к индентору; d – диаметр шарика; h – глубина вдавливания шарика.

9.4. Теплофизические свойства полимерных материалов

Теплофизические свойства объединяют большую группу показателей, а именно: теплостойкость, термостойкость, жаростойкость, горючесть, теплоемкость, тепло- и температуропроводность, коэффициент линейного расширения. Знание теплофизических свойств необходимо для выбора параметров процессов переработки полимерных материалов в изделия с использованием нагревания или охлаждения рабочего тела, переводя его из одного физического состояния в другое.

Описание свойств начнем с теплового расширения полимерных материалов, используя при этом коэффициент теплового расширения. Он показывает общее изменение размеров физического тела в функции температуры. Он подразделяется на

- коэффициент линейного расширения $\beta = \frac{l - l_0}{l_0 \cdot \Delta T}, \text{ К}^{-1}$;
- коэффициент объемного расширения $\alpha = \frac{V - V_0}{V_0 \cdot \Delta T}, \text{ К}^{-1}$.

Здесь l_0 и V_0 – значения длины или объема образца при начальной температуре измерения, l и V – значения тех же величин при конечной температуре измерения, $\Delta T = T - T_0$ – разность температур начала и окончания измерения.

В расчетах используют также коэффициент теплового расширения:

$$\varepsilon = \frac{dV}{dT}, \text{ см}^3/(\text{моль К}),$$

Между собой величины α и ε связаны соотношением

$$\alpha = 3 \cdot \beta \text{ и } \varepsilon = \alpha \cdot \frac{M}{\rho},$$

где ρ – плотность, M – молекулярная масса.

Изменения коэффициентов теплового расширения (α , β) полимерных материалов от температуры показаны на рис. 9.2.

Из рис. 9.2 видно, что на кривой наблюдается перелом, т. е. скачкообразное увеличение значения коэффициента теплового расширения. Температура, при которой наблюдается это явление, называется температурой стеклования ($T_{СТ}$).

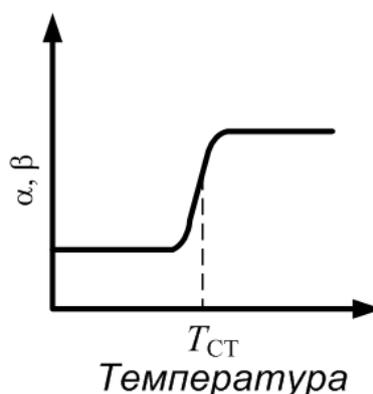


Рис. 9.2. Зависимость коэффициентов теплового расширения от температуры

Основными теплофизическими коэффициентами являются следующие:

λ – коэффициент теплопроводности;

c – удельная теплоемкость;

α – коэффициент температуропроводности,

R – тепловое сопротивление.

Теплопроводностью называют процесс переноса тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температур. Ее характеризуют коэффициентом λ , равным количеству тепла Q , протекающего в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной к направлению потока тепла при перепаде температуры в 1 К на единицу длины:

$$dQ = \lambda \cdot \frac{dT}{d\tau},$$

где dQ – количество тепла, переносимое через площадь dS за время dt в направлении нормали к этой площадке в сторону убывания температуры T ; $\frac{dT}{d\tau}$ – градиент температуры.

Передача тепловой энергии полимером происходит за счет тепловых колебаний кинетических фрагментов макромолекул.

Теплопроводность зависит от температуры, физического и фазового состояния и структуры полимера. Кристаллизация приводит к росту теплопроводности тем большему, чем выше степень кристаллизации. Плавление кристаллов сопровождается сильным уменьшением теплопроводности до постоянного значения, характерного для аморфных полимеров. Увеличение разветвленности макромолекулы, появление длинных боковых заместителей создает дополнительное сопротивление передаче энергии и приводит к снижению теплопроводности полимера. Так, например, ПЭНП имеет $\lambda = 0,38$ Вт/(м·К), а ПП (атактический) имеет $0,175$ Вт/(м·К).

Теплоемкость полимерных материалов – это количество тепла, необходимое для нагревания тела на 1 К. Различают удельную и мольную теплоемкость. Удельная теплоемкость – это количество тепла, необходимое для нагревания на 1 К единицы массы (или объема) тела и размерность ее Дж/(кг·К) или Дж/(м³·К), соответственно.

В свою очередь, мольная теплоемкость – количество тепла, необходимое для нагревания на 1 К одного моля вещества (Дж/(моль·К)).

Различают также теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме. Наконец, различают истинную среднюю теплоемкость. Истинной мольной теплоемкостью называют отношение тепла dQ , подводимого к 1 молю полимера, к бесконечно малому приращению dT , т.е.

$$c = \frac{dQ}{dT}.$$

Средней мольной теплоемкостью \bar{c} в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_1 - T_2}.$$

На рис. 9.3 показана зависимость теплоемкости от температуры.

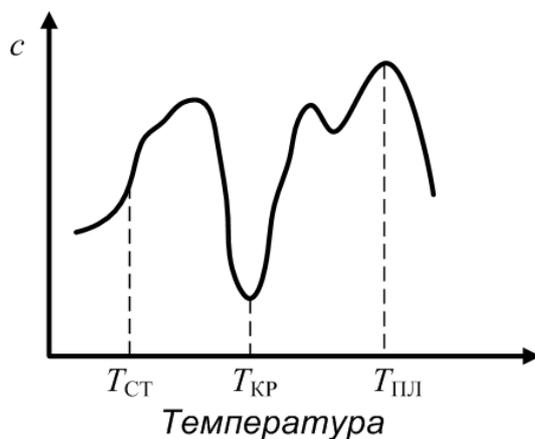


Рис. 9.3. Температурная зависимость теплоемкости полимера

Выше $T_{СТ}$ характер температурной зависимости теплоемкости может осложниться вследствие фазовых переходов – кристаллизации и плавления. Так, кристаллизация сопровождается экстремальным уменьшением теплоемкости с максимумом при температуре максимальной скорости кристаллизации, а плавление – экстремальным ростом теплоемкости при температуре плавления.

После плавления кристаллов зависимость теплоемкости от температуры снова приобретает линейный характер и при высокой температуре теплоемкость всех тел составляет 25 Дж/(моль К).

Температуропроводность характеризует скорость изменения температуры в материале под действием теплового потока в нестационарных условиях. Она определяется коэффициентом

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot x \cdot c},$$

где λ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность полимера; c – удельная теплоемкость при постоянном давлении.

Температуропроводность зависит от структуры полимера, молекулярной массы, конфигурации, химического строения звена полимера, наличия наполнителя. Так, полиэтилен имеет величину температуропроводности 14 м²/с, ПВХ – 12,1 м²/с, а полистирол – 9,9 м²/с.

Термостойкость характеризует устойчивость полимера химическому разложению при повышенных температурах. О разложении полимерного материала судят по изменению его массы, исследуемому методом термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ДТА). На рис. 9.4 показана кривая ДТА полимера.

Кривая ДТА позволяет выявить структурно-химические особен-

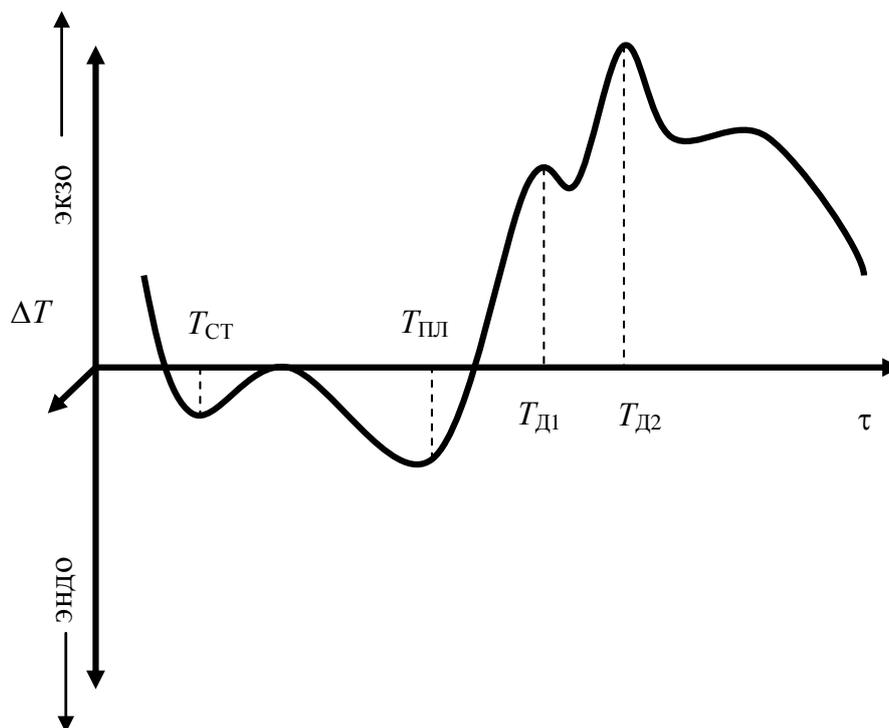


Рис. 9.4. Кривая ДТА гипотетического полимера

ности процесса нагревания полимера, характеризующиеся эндо- или экзоэффектами. Так, экзоэффекты сопровождают физические процессы, связанные с поглощением энергии. К ним относятся стеклование, плавление и изменение кристаллической структуры. Экзоэффекты свидетельствуют о выделении энергии, происходящей при химических реакциях отверждения, окисления, деструкции цепей и их боковых фрагментов. Например, по кривой ДТА можно установить, что в исследуемом полимере содержится аморфная фаза, переходящая из стеклообразного состояния в высокоэластическое состояние при $T_{СТ}$. При дальнейшем нагревании до $T_{ПЛ}$ полимер расплавляется, после чего в нем начинаются активные экзопроцессы, свидетельствующие о процессах окисления и термодеструкции.

Теплостойкость – это способность полимера не размягчаться при повышении температуры. Количественной мерой теплостойкости является температура, при которой деформация в условиях постоянной на-

грузки не превышает установленного значения. Теплостойкость существенно зависит от нагрузки, причем, чем выше нагрузка, тем ниже теплостойкость. Количественно теплостойкость определяют по методу Мартенса при консольном изгибе под напряжением около 5 МПа, по Вика – вдавливанием цилиндра сечением 1 мм при нагрузке 10 или 50 Н и по ГОСТ 12021–84 – при изгибе двухопорной балки из пластика на нескольких стандартных нагрузках.

Жаростойкость – это способность полимерного материала выдерживать без возгорания и обугливания воздействие источника тепла. Для определения жаростойкости образец полимера приводят в соприкосновение с силитовым стержнем, нагретым до 950 °С на 3 минуты.

Морозостойкость – это способность полимерного материала, находящегося под нагрузкой, сохранять свои термомеханические свойства при низких температурах. Ниже температуры морозостойкости полимер становится хрупким и растрескивается.

Горючесть – способность полимера поддерживать горение после удаления источника воспламенения.

9.5. Электрические свойства полимерных материалов

Поведение полимерного материала в электромагнитном поле характеризуют рядом параметров: диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая проводимость, электрическая прочность. Эти параметры определяют граничные условия, при которых полимерный материал можно применять эффективно.

Диэлектрическая проницаемость определяет способность полимерного тела (диэлектрика) повышать емкость конденсатора, т.е. увеличивать заряд на его пластинках за счет поляризации диэлектрика под воздействием внешнего электрического поля. Численно ее определяют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0},$$

где C – емкость электрического конденсатора, между обкладками которого находится полимер; C_0 – емкость конденсатора, между обкладками которого находится вакуум.

Диэлектрические потери – часть энергии внешнего электромагнитного поля, которая необратимо рассеивается в виде тепла. Эти потери характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$), который численно определяется отношением активной и реактивной (емкостной) составляющей тока, проходящего через конденсатор. Значения тангенса угла диэлектрических потерь зависят от химического строения,

молекулярной массы и молекулярной структуры полимера и присутствия примесей в нем.

Удельное объемное электрическое сопротивление характеризуется отношением напряженности электрического поля к плотности тока, проходящего через объем образца полимерного диэлектрика (Ом·м).

Удельное поверхностное сопротивление представляет собой отношение напряженности электрического поля к плотности тока, проходящего по поверхности образца (Ом·м).

По величине удельного объемного электрического сопротивления все твердые тела подразделяются на три группы: диэлектрики, полупроводники и проводники.

Электрическая прочность – минимальная напряженность электрического поля, при котором происходит пробой диэлектрика. Она зависит от структуры полимера, его чистоты, температуры и других факторов.

Если напряженность электрического поля, в котором находится полимерный материал, превысит некоторое критическое значение, то он утрачивает свои электроизоляционные свойства. Это явление называется пробоем диэлектрика. Электрический пробой возникает в сильном электрическом поле в виде ионизационного процесса, протекающего за $10^{-7} \dots 10^{-8}$ с и носящего лавинообразный характер. Применение пластификаторов существенно уменьшает диэлектрическую прочность.

9.6. Оптические свойства полимерных материалов

Оптические свойства характеризуют взаимодействие полимерного материала с электромагнитным излучением оптического диапазона. К этой группе свойств относятся следующие показатели: прозрачность, преломление, отражение, поглощение, рассеяние, цветность и другие.

Прозрачность полимера – это характеристика, показывающая, какая доля светового потока, падающего на поверхность полимера, проходит без изменения направления через слой определенной толщины. Количественной характеристикой прозрачности является коэффициент светопропускания. Он представляет собой отношение потока излучения, вышедшего из слоя полимера к потоку, падающему на его поверхность.

Преломление света – это изменение направления падающего потока при прохождении через слой полимера. Это явление обусловлено разной скоростью прохождения света в различных средах и характеризуется показателем преломления. Показатель преломления определяется методом рефрактометрии и интерферометрии.

Отражение света – это изменение направления падающего луча на границе раздела между полимером и средой, внешней по отношению к нему. Явление отражения используется при конструировании световых отражателей, в оптоволоконной технике и др.

9.7. Химические свойства полимерных материалов

Эти свойства характеризуются следующими показателями: химическая стойкость, водопоглощение, устойчивость к естественному свету, плесени, старение под воздействием естественных и искусственных факторов и другие показатели.

Химическая стойкость характеризует способность полимеров противостоять воздействию различных агрессивных сред (кислот, щелочей, растворителей) и сохранять свои свойства неизменными. Она оценивается по ГОСТ 12020–84 сравнением внешнего вида, массы, размеров, механических и электрических свойств образцов до и после пребывания его в агрессивной среде.

Водостойкость – это способность полимера сохранять свои свойства при длительном воздействии воды.

Под воздействием естественных и искусственных климатических факторов происходит старение полимерных материалов, приводящих к изменению их физических свойств.

9.8. Заключение

Практически ни в одной области применения полимерных материалов нельзя отвлечься от их комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств. Поэтому как конструкторов, использующих полимерные материалы, так и технологов, изготавливающих их, интересует, прежде всего, перечень факторов от которых зависит строение и структура полимеров, а следовательно и свойства.

Перечень полимерных материалов с различными свойствами весьма широк. Выбор полимерного материала для определенных целей требует определенных знаний этих свойств.

Глава 10. Применение полимерных материалов и изделий из них

Ранее отмечалось, что нет такой области человеческой деятельности в настоящее время, где бы не внедрились полимерные материалы. Ниже мы рассмотрим применение полимерных материалов в разных отраслях техники и других отраслей человеческой деятельности. Начнем с использования полимерных материалов в машиностроении, которое объединяет следующие подотрасли: энергетическая, электротехническая, станкостроительная, приборостроительная, авто- и авиастроение, судостроение и другие.

10.1. Применение полимерных материалов в машиностроении

Автомобильная подотрасль промышленности в большом количестве потребляет полимерные материалы, так как их применяют для изготовления бесшумных шестерен в коробке скоростей, аккумуляторных баков, штурвалов, уплотнительных шайб, маховичков, кнопок, ручек и т. д. Их применяют также для изготовления следующих деталей и узлов автомобиля: емкостей и труб топливных бачков и смазки зубчатых колес и вентиляторов, кожухов, карбюраторов, накладок тормозов, механизмов сцепления, подшипников, изоляторов, корпусов приборов и панелей, футляров фар и т. д.

Поролон (вспененный полимерный материал) с успехом применяется для изготовления сидений в автомобилях. Такие полимерные подушки не теряют своих эластичных свойств в течение длительного времени и очень легки.

Три четверти внутренней отделки салонов легковых автомобилей, автобусов и самолетов, речных и морских судов и пассажирских вагонов выполняются ныне из декоративных пластиков, синтетических пленок и тканей, искусственной кожи и т.п. Более того, для многих машин и аппаратов только использование антикоррозионной отделки синтетическими материалами обеспечило им надежную, долговременную эксплуатацию. Так, многократное использование изделия в экстремальных физико-технических условиях (космосе) обеспечивается тем, что вся его внешняя поверхность покрыта синтетическими плитками, к тому же приклеенными полиуретановыми или эпоксидными клеями.

Благодаря использованию легких и облегченных полимерных материалов снижается общий вес автомобиля, а следовательно будет экономиться горючее при его эксплуатации. Эти преимущества стимули-

руют широкое применение полимерных материалов в авиационной технике. Например, замена алюминиевого сплава графитопластиком при изготовлении предкрыла самолета позволяет сократить количество деталей с 47 до 14, крепежа с 1464 до 8 болтов, снизить вес на 22 %. При этом запас прочности изделия составляет 178 %.

Лопастей вертолетов, лопатки вентиляторов реактивных двигателей рекомендуют изготавливать из поликонденсационных смол, наполненных алюмосиликатными волокнами, что позволяет снизить вес самолета при сохранении прочности и надежности. По английскому патенту № 2047188 покрытие несущих поверхностей самолетов или лопастей роторов вертолетов слоем полиуретана толщиной всего 0,65 мм в 1,5...2 раза повышает их стойкость к дождевой эрозии.

В самолете ТУ-154 имеется около 250 тыс. различных изделий, изготовленных из пластических масс и синтетических каучуков.

Высокие физико-механические показатели полимерных материалов, особенно стеклопластиков, низкий удельный вес в сочетании с их свойствами не гнить, не обрастать моллюсками и водорослями делают их очень ценными материалами для судостроения. Были построены шлюпки, грузовые теплоходы, моторный катер. В США был построен тральщик с длиной корпуса 17 м.

Широко применяются полимерные материалы в приборостроении. Простейшим и весьма убедительным примером может служить изготовление печатных схем – процесс, не мыслимый без полимерных материалов, а с ними и полностью автоматизированный.

По мере расширения использования прочных сталей и сплавов все более жесткие требования предъявляются к обрабатываемому инструменту. И здесь на выручку инструментальщику и станочнику приходят полимерные материалы. Чтобы удержать инструментальный материал от растрескивания, каждое зернышко абразивного материала окружают полимерной упаковкой, чаще всего из фенолоформальдегидных смол. Поэтому сегодня три четверти абразивного материала выпускается с применением синтетических смол.

10.2. Применение полимерных материалов в строительстве

Полимерные материалы уже давно используются людьми в строительстве. Достаточно вспомнить, что добрая половина всех зданий и сооружений, воздвигнутых на Земле за всю историю человечества, была деревянной (дерево является природным органическим полимером).

Использование в строительстве полимерных вяжущих, главным образом фурановых, полиэфирных, эпоксидных или фенолоформальде-

гидных смол, позволило создать и широко применять новый строительный материал-полимербетон. Он представляет собой затвердевшую смесь высокомолекулярного вещества с минеральными наполнителями. В качестве наполнителей чаще всего используют кварцевый песок, гранитную щебенку и т. д. Применяются полимербетоны для изготовления полов, дорожных и аэродромных покрытий, для заделки швов, трещин и выбоин, для гидроизоляции, для отделочных работ, в качестве теплоизоляции.

Полимерные материалы широко используют в настоящее время для облицовки зданий домов, для изготовления оконных рам, дверей и т. д.

Лакокрасочные материалы защищают древесину от гниения, придают красивый вид изделиям и поверхностям. Основными лакокрасочными товарами являются олифы, лаки и красочные составы. Главной составляющей частью, образующей основу их покрытия, являются пленкообразующие вещества, применяемые в виде переработанных растительных масел (олифы), растворов синтетических смол и клеев.

Синтетические полимерные материалы используют для покрытия футбольного поля. Так, полиамидную пленку нарезают на полосы шириной 1,27 м, вытягивают их, навивают, а затем переплетают так, чтобы получить легкую объемную массу, имитирующую траву. Коврики из синтетической травы наклеивают на подготовленное основание – и вот вам готов травяной корт, футбольное поле или спортивная площадка. А по мере износа отдельные участки игрового поля можно заменить новыми ковриками, изготовленными по той же технологии и того же цвета.

10.3. Применение полимерных материалов в сельском хозяйстве

Среди полимерных материалов, используемых в сельском хозяйстве, первое место принадлежит пленкам. Так, благодаря полиэтиленовой пленке на полях урожайность некоторых культур повышается на 30 %, а сроки созревания ускоряются на 10...14 дней. Кроме того, использование полиэтиленовой пленки для гидроизоляции создаваемых водохранилищ обеспечивает существенное снижение потерь запасаемой влаги. Укрытие пленкой сенажа, силоса, грубых кормов обеспечивает их лучшую сохранность даже в неблагоприятных погодных условиях. Однако главная область использования пленочных материалов в сельском хозяйстве – строительство и эксплуатация пленочных частиц.

Другая область широкого применения полимерных материалов в сельском хозяйстве – мелиорация. Тут и перфорированные трубы для

дренажа, разнообразные формы труб и шлангов для полива, особенно для капельного орошения.

Для предотвращения изменения структуры почвы при вспашке, культивации специалисты предлагают время от времени обрабатывать ее водными растворами или эмульсиями специальных полимеров. Самыми лучшими в этом отношении являются полиакриламид и родственные акриловые полимеры.

10.4. Применение полимерных материалов в быту

Сейчас наибольшее распространение как заменителя кожи – обувной, одежной и для галантерейных изделий – получили поливинилхлорид или полиуретан, армированные с одной стороны тканевым полотном.

Широко применяются полимерные материалы при упаковке, обработке и хранении товаров и продуктов. Важнейшие здесь сополимеры типа АБС-пластиков, смеси полимеров, многослойные дублированные с бумагой, фольгой и другой полимерной пленкой материалы. Бумага, дублированная полиэтиленом, широко применяется для изготовления молочных пакетов и т. п. Широко применяются полимерные материалы в производстве оборудования для ванных комнат и туалетов, для кронштейнов полок, вешалок для полотенец и т. п. Многие слоистые пластики используют для декоративной отделки мебели по дереву и древесностружечным плитам (столы, стойки, ящики, полки), для изготовления настилов полов и т. п.

10.5. Применение полимерных материалов в медицине

Использование полимерных материалов в медицине давно уже стало привычным. Так, из 2000 лекарственных средств и препаратов, известных в древнекитайской медицине, больше половины имело полимерную природу.

Специалисты выделяют два основных направления в практическом применении полимерных материалов для нужд фармакологии. Во-первых, заключая обычное лекарство в капсулу, в оболочку из медленно растворяющегося или гидролизуемого полимера, удается продлить срок пребывания данного лекарства в организме. Во-вторых, некоторые новые лекарства – высокомолекулярные соединения – оказались способны проявлять специфическое лечебное действие, например антибактериальное, противоопухолевое и т. д.

Другая группа примеров применения полимерных материалов в лечебной практике – протезирование. В наши дни стоматологи чаще

всего применяют поликрилаты. А вот полиэфиры, полиамиды идут на протезирование кожи. Долгое время для внутреннего протезирования применяли полисилоксаны, полиэфиры, поливинилхлорид и полиакрилаты. В последнее время на смену этим полимерам приходят различные сорта полиуретанов. К сказанному следует добавить, что анестезия, урология и другие разделы медицины вряд ли смогут обойтись без резиновых трубочек, шлангов, зондов и т. п.

В заключение этого раздела следует упомянуть о синтезе искусственной крови. Ученые работают над созданием синтетического сердца из полимеров. Например, в 1975 г. такое сердце из синтетического каучука подсадили к быку, и он год нормально развивался, не получая никаких лекарств.

Это далеко не полный перечень использования полимерных материалов в медицине.

10.6. Заключение

Начавшийся в прошедшем столетии век полимеров продолжит свою жизнь и в XXI веке. И многие из читателей книги станут свидетелями новых областей применения полимерных материалов. Чтобы участвовать в этой области применения полимерных материалов и поиске новых применений, нужно стремиться к научному познанию. Для этого требуется немного: учиться и учиться, приобретая знания в области полимерных материалов.

Глава 11. Основные принципы разработки безотходных технологий

11.1. Определение безотходной технологии

«Природа не храм, а мастерская, и человек в ней работник» – этот афоризм Базарова в романе И.С. Тургенева «Отцы и дети» наилучшим образом характеризует деятельность человечества в последние столетия. Человечество считало, что его миссия на Земле состоит, в основном, в покорении природы и что миссия эта сводится к цепи непрерывных побед над ней. Вторгаясь с помощью современной техники в природные процессы, человек нарушает закономерности их протекания, своей деятельностью вызывает нежелательные для него самого изменения в биосфере. Особенно пагубное воздействие на нее оказывают отходы производства, занимающие все большие земельные площади.

Исходя из государственных задач охраны окружающей среды, в настоящее время важнейшим требованием при разработке новых химических производств является создание безотходных процессов (БОП). Безотходный процесс – это такой способ производства продукции, при котором наиболее рационально и комплексно используются сырье и энергия в цикле: сырьевые ресурсы – производство – потребление и вторичные сырьевые ресурсы таким образом, что любые воздействия на окружающую среду не нарушают ее нормального функционирования.

Следует заметить, что в этой формулировке подчеркивается прежде всего необходимость использования сырьевых ресурсов в цикле, включающем также и сферу потребления. Это означает, что БОП должен быть практически замкнутой системой, организованной по аналогии с природными экологическими системами. В природных системах продукты жизнедеятельности одних организмов используются другими организмами и в целом осуществляется саморегулирующийся биогеохимический круговорот веществ. Основу же БОП составляет сознательно организованный и регулируемый человеком техногенный круговорот сырья, продукции и отходов.

Второй составной частью концепции БОП является обязательное включение в производство и потребление всех компонентов. При этом должно быть обеспечено максимально возможное использование потенциала энергетических ресурсов.

В определении БОП подчеркивается, что ущерб окружающей среде, наносимый производством, не должен быть выше предельно допустимого.

Поскольку создание БОП – длительный процесс, то в качестве промежуточного этапа для практических целей допустимо использование малоотходного производства. При этом под малоотходным понимается такой способ производства, при котором вредное воздействие на окружающую среду не превышает уровня, допустимого санитарно-гигиеническими нормами. При этом часть сырья и материалов по техническим и другим причинам переходит в отходы и направляется на длительное хранение и захоронение.

11.2. Критерии экологичности технологических процессов

В соответствии с действующим в России законодательством предприятия, нарушающие санитарные и экологические нормы, должны быть реконструированы или закрыты. Таким образом, все современные предприятия химической промышленности должны быть безотходными или малоотходными. В этой связи возникает вопрос: как оценить экологическое совершенство технологии того или иного продукта. Для ответа на поставленный вопрос следует рассчитать коэффициент безотходности (K_B), который характеризует полноту использования в производстве материальных и энергетических ресурсов, а также интенсивность воздействия этого производства на окружающую среду:

$$K_A = f \cdot K_I \cdot K_Y \cdot K_A,$$

где f – коэффициент пропорциональности, определяемый эмпирически; K_M – коэффициент полноты использования материальных ресурсов, K_E – коэффициент использования энергетических ресурсов, K_A – коэффициент соответствия экологическим требованиям.

В первом приближении для практических целей $K_B = 75...90\%$ можно принять в качестве количественного критерия малоотходного, а до 98% – безотходного производства. При этом должна учитываться токсичность отходов введением соответствующих коэффициентов.

11.3. Основные принципы создания безотходных производств

К важнейшим принципам, лежащим в основе БОП, относят следующие:

- системность;
- комплексное использование сырьевых и энергетических ресурсов;
- цикличность материальных потоков;
- экологическая безопасность;
- рациональная организация;

- комбинирование и межотраслевое кооперирование.

Ключевым в этом ряду является принцип системности. В соответствии с этим принципом каждый отдельный процесс рассматривается как элемент более сложной производственной системы и на более высоком иерархическом уровне – как элемент эколого-экономической системы. В этом смысле химическое производство рассматривается как замкнутая система, взаимодействующая с окружающей средой материальными (сырье, продукты реакции, сточные воды, газовые выбросы) и энергетическими потоками. В структуре системы БОП обязательными являются подсистемы очистки сточных вод, газовых и жидкостных выбросов. Методология системного подхода предусматривает рассмотрение этих подсистем не как второстепенных, а как самостоятельных равноценных элементов химико-технологической системы. Такой подход позволяет с самого начала разработки БОП исключить его опасные воздействия на окружающую среду, вернуть вредные для природы отходы в рецикл производства.

Так, например, раньше при проектировании промышленных химических объектов использование воды в самом производстве (для различных технологических нужд) и очистка сточных вод рассматривались отдельно. Результаты этого хорошо известны. В настоящее время создание замкнутых водооборотных систем промышленных предприятий водоподготовки, использование и очистка воды рассматриваются одновременно с основными технологическими процессами. Образующиеся при очистке сточных вод осадки перерабатываются в продукцию или выдаются в виде вторичного сырья. В результате очистка сточных вод из вспомогательного производства превращается в основной промышленный процесс со всеми вытекающими из этого последствиями.

Другим важнейшим требованием к БОП является принцип комплексного использования сырья. Этот принцип требует учета всех компонентов среды, так как все сырьевые источники являются многокомпонентными и в среднем более трети его стоимости приходится на сопутствующие элементы, которые могут быть извлечены только при комплексной переработке. Требование комплексного использования сырья в настоящее время возведено в ранг государственной политики.

Рециклы сырья используются как для повышения конверсии исходных реагентов, так и для увеличения скорости химических реакций, поскольку при более высоких конверсиях концентрации реагентов малы и скорость реакции снижается. Рециклы позволяют также проводить реакцию в желаемых концентрационных условиях.

Другой важной особенностью безотходных технологических процессов является рекуперация энергии, что позволяет рассматривать хи-

мическое производство как замкнутую энерготехнологическую систему. В первую очередь это предусматривает использование тепла экзотермических реакций. Значительное внимание при разработке энерготехнологических систем уделяется также вторичным энергетическим ресурсам – физическому теплу материальных потоков как высокого, так и низкого температурных потенциалов.

При организации БОП большое значение имеет их комбинирование и межотраслевое кооперирование на базе комплексной переработки сырья и утилизации отходов. В рамках комплексов возникают наиболее благоприятные условия для организации производства таким образом, чтобы отходы этих предприятий использовались другими.

К важнейшему принципу, лежащему в основе БОП, необходимо отнести требование экологической безопасности. Этот принцип в первую очередь связан с сохранением и воспроизводством таких природных ресурсов, как атмосферный воздух, пресная вода, почва, растительный и животный мир. Важнейшее следствие соблюдения указанного требования – сохранение здоровья людей.

Общим требованием к БОП является также принцип рациональной организации. При этом подразумевается, что увеличение объема производства и расширение номенклатуры выпускаемой химической продукции не приводят к невозможным потерям природных ресурсов в регионе. Производство в данном случае должно оптимизироваться одновременно по энерготехнологическим, экономическим, экологическим и социальным параметрам.

При создании БОП на любом уровне необходимо одновременное соблюдение всех вышеперечисленных принципов. Однако при организации малоотходных производств, хотя в основу заложены те же принципы, приоритетным является ограничение воздействия на окружающую среду. Важнейшим условием существования малоотходного производства остается система обезвреживания, хранения и захоронения отходов, в первую очередь токсичных. Разумеется, что в случае захоронения отходов на неконтролируемых свалках производство не может считаться малоотходным. Очевидна необходимость предварительного обезвреживания и захоронения отходов на специальных полигонах, закачки их в изолированные подземные горизонты или выработанное шахтное пространство. При этом воздействие отходов на окружающую среду ни в коем случае не должно превышать ПДК.

Главное в малоотходном и тем более в безотходном производстве – не переработка отходов, а организация технологических процессов по переработке сырья таким образом, чтобы отходы не образовывались в самом производстве. Ведь отходы производства – это часть по тем или

иным причинам неиспользованного сырья: полуфабрикаты, бракованная продукция и т. п., не утилизируемые на данный период времени и поступающие в окружающую среду. Однако в большинстве случаев отходы являются сырьем для других производств и отраслей промышленности.

11.4. Условия создания безотходных производств

Основные требования при разработке БОП можно сформулировать следующим образом:

- безусловное соблюдение норм содержания веществ в воздухе и водных бассейнах;
- эффективное осуществление технологического процесса;
- использование возможно более экономичных (с учетом соблюдения двух первых требований) технологических схем очистки газов и жидкостей.

Сочетание трех перечисленных требований по-новому ставит задачу выбора оптимальных решений. Так, с чисто технологических позиций, вывод из эксплуатации предприятия, работающего по старой технологии, которая неизбежно связана со значительными выбросами, может оказаться преждевременным. Однако при комплексном подходе к решению этой задачи может быть оправданным скорейшее строительство нового цеха и ликвидация действующего. Отсутствие строгой экономической оценки ущерба, наносимого окружающей среде вредными выбросами, пока осложняет поиск оптимального пути.

Наиболее рациональным подходом к решению проблемы является, прежде всего, совершенствование основного технологического процесса, предполагающего сокращение объемов циркулирующих материалов и ликвидация возможных газовых и жидкостных выбросов.

Безотходное производство может быть создано, если вскрыты принципиальные недостатки традиционных технологических процессов. Пока существующий технологический процесс и его основные решения приняты в качестве эталонных, то можно лишь создавать усложненные и капиталоемкие системы очистки прежних стоков и выбросов. Оптимальные технологические процессы отличаются тем, что в силу своеобразия принятых решений в них не образуются стоки и выбросы.

Второй прием, которым можно пользоваться при разработке БОП, определяется тем, что он, как правило, отвечает тем же требованиям, что и оптимальные технологические процессы. Действительно, такой процесс должен отличаться высоким выходом продуктов, надежностью и стабильностью, также минимальными затратами на очистку отходов

производства. Принципиальное отсутствие отходов и выброса – критерий совершенства любого технологического процесса.

Третьим условием создания БОП должно быть определение основных причин, противоречий, мешающих созданию технологически совершенного процесса.

Четвертое условие – критическое отношение к кажущимся простым и легким решениям. По существу традиционная очистка газов и сточных вод – простейшее решение, оно кажется самым доступным и решающим все проблемы. В действительности использование очистки мешает решению главной задачи – разработке технологического процесса, в котором выбросов не будет или они будут утилизированы. Простые и удобные решения опасны потому, что они отвлекают от поиска принципиальных и более эффективных решений.

Пятое условие заключается в поиске связей между различными узлами технологического процесса, установлении косвенных воздействий на отдаленные участки технологической схемы процесса.

Шестое условие. Найдя удачное решение, следует оценить его комплексное воздействие на узлы последующие. Так, подача очищенных сточных вод в водооборотный цикл позволяет не только работать без сбросных вод, но и улучшить работу охлаждающей аппаратуры за счет удаления накипи и уменьшения коррозии и биологического обрастания поверхности теплообменной аппаратуры.

Оценка комплексного воздействия новых решений крайне важна, так как она повышает ценность основного предложения и его значение для всего производственного процесса, создает благоприятные условия для внедрения этого нового предложения в кратчайшие сроки. Важность этого правила связана с тем, что значительные колебания в составе продуктов реакции, смесей, направляемых на разделение и очистку, нарушают оптимальный режим соответствующих стадий процесса и могут привести к большим выбросам токсичных продуктов.

Анализ технологической схемы и определение решений, приводящих к созданию БОП, могут быть проведены с помощью следующего план-графика.

1. Построение принципиальной блок-схемы процесса.
2. Определение участков, связанных с наибольшим образованием стоков и выбросов, а также ответственных за возникновение замкнутых в циклах газовых и жидкостных потоков, нуждающихся в очистке.
3. Уточнение взаимной зависимости отдельных узлов технологической схемы и роли их в формировании выбросов на других участках.

4. Распределение участков схемы в иерархической последовательности в зависимости от влияния на образование стоков и выбросов.
5. Определение причин, вызывающих неблагоприятные воздействия каждого участка на степень совершенства процесса с позиций БОП.
6. Определение условий, при которых возможно снятие неблагоприятных воздействий данной стадии технологического процесса на образование загрязненных выбросов и стоков.
7. Определение вариантов изменения каждого из технологических узлов с целью сведения к минимуму образования стоков и выбросов.
8. Проверка влияния предполагаемых изменений на работу смежных технологических узлов.
9. Разработка откорректированного технологического процесса.
10. Технико-экономическая оценка вариантов процесса.
11. Осуществление улучшенных технологических стадий по всем ступеням и разработка БОП.

При реконструкции и усовершенствовании действующих производств схема анализа аналогична приведенной выше, но более жесткие ограничения возможности изменения процесса требуют дополнительного исследования направлений модернизации.

В этом случае блок-схема приобретает следующий вид.

1. Оценка влияния узла на формирование рециклов, стоков и выбросов.
2. Определение причин неблагоприятного воздействия узла на технологический процесс.
3. Определение максимально возможной эффективности данного узла в пределах принципиально неизменяемых его параметров.
4. Что препятствует достижению максимального эффекта? Почему?
5. Чем можно устранить эти препятствия?
6. Разработка вариантов модернизации действующего аппарата или узла.
7. Проверка влияния вариантов модернизации на работу в последующих и смежных узлах технологического процесса.
8. Проверка технической реализуемости вариантов.
9. Разработка оптимального варианта модернизации узла.

11.5. Некоторые направления технической рационализации технологических процессов химических производств

Активному изменению самих технологических процессов с целью комплексной, более полной переработки исходных материалов и, тем самым, сокращению до минимума отходов способствуют следующие направления технической рационализации.

1. Непрерывное ведение технологических процессов, сокращение стадий производства и числа операций, уменьшение числа промежуточных хранилищ, транспортировка продуктов в виде расплавов, растворов, эмульсий и т.п.
2. Подготовка высококачественного сырья, внедрение химических реакций, протекающих при минимальном образовании побочных продуктов, использование для подавления побочных процессов избытка одного из реагентов, как правило, более дешевого и легко регенерирующегося, смещение равновесия обратимых реакций в сторону образования целевых химических продуктов и т.п.
3. Уменьшение количества или исключение вспомогательных веществ и материалов, применяемых в технологических процессах (отработанные катализаторы, растворители, вода, воздух и т.п.).
4. Замена одних реактивов другими. Часто это приводит к снижению количества отработанных вспомогательных реагентов.
5. Получение некоторых веществ в момент их использования в тех производствах, где отходы, сопровождающие получение данного вещества, могут рассматриваться как сырье.
6. Создание новых технологических процессов получения данного продукта, в которых уменьшается количество технологических переделов, влекущих за собой образование отходов.
7. Внедрение процессов, предусматривающих промышленное использование промежуточных и побочных продуктов, отходов в тех случаях, когда количество или концентрация этих веществ достаточно большие, чтобы их легко и дешево выделить.
8. Разработка и выпуск специализированного оборудования, не допускающего пропуска газовыделения аппаратов для процессов очистки, максимальное улавливание продуктов из различного рода выбросов в атмосферу и из сточных вод.
9. Преимущественная разработка и внедрение технологий, отходы которых являются естественными компонентами биохимических процессов (вода, диоксид углерода и др.) и выделяются

в количествах, не нарушающих естественного равновесия в технобиогеоценозах.

10. Применение в технологических схемах принципов противотока, противоточного многоступенчатого каскада реакторов, рециркуляции, регенерации и возврата в цикл производства вспомогательных исходных веществ. Это позволит повысить абсолютный выход любого продукта сложной химической реакции, процессов разделения гетерогенных систем и рекуперации энергии.
11. Перевод предприятия на оборотное и повторное водоснабжение с использованием очищенных вод для технических нужд на этом же предприятии, организация внутрицехового водооборота, создание локальных схем очистки с утилизацией ценных компонентов.
12. Создание технологических режимов, обеспечивающих выпуск продукции высокого качества, которую можно использовать более эффективно и более длительный срок.
13. Совершенствование и интенсификация основных технологических процессов, при которых концентрация аллергенов в отходах будет резко уменьшаться. В этих случаях очистные установки не всегда будут нужны и утилизация отходов облегчается.
14. Повышение общей культуры производства, заключающейся в том, что предотвращаются разовые, залповые выбросы вредных веществ в атмосферу и водоемы и т. д.

11.6. Заключение

Задачи специалиста химического производства с точки зрения сохранения окружающей среды могут быть сформулированы следующим образом:

- оптимизация технологических, инженерных и проектных решений исходя из минимизации ущерба окружающей среде и здоровью человека;
- прогнозирование и оценка возможных негативных последствий для окружающей среды, человека, животных, растительного мира со стороны любых акций в области природопользования.

Требования сохранения окружающей среды отражают новую степень осмысливания отношений между человеком и природой. Еще совсем недавно оно отражалось в образах человека – завоевателя природы, человека – неумолимого работника в мастерской природы, то сего-

дня эти образы существенно трансформируются: человек должен быть гражданином, сознающим свою ответственность за природу, садовником, ухаживающим любовно за деревьями, растениями, газонами.

Охрана окружающей среды, обеспечение соответствия ее химии требованиям жизни в настоящее время и в будущем представляет собой задачу, которую будут решать и решают профессионалы на всех уровнях: на рабочих местах, в лабораториях институтов, в проектных институтах.

Глава 12. Утилизация и обезвреживание полимерных материалов

Рост полимерных материалов продолжается и количество образующихся при этом отходов, к сожалению, опережает рост их производства. В настоящее время отходы полимерных материалов в мире составляют сотни миллионов тонн. Как образуются отходы полимерных материалов? Ответ на поставленный вопрос будет дан ниже.

12.1. Классификация полимерных отходов

По источникам образования все полимерные отходы делят на три группы:

- технологические отходы производства;
- отходы производственного потребления;
- отходы общественного потребления.

Технологические отходы полимерных материалов возникают при их синтезе и переработке. Они делятся на неустраняемые и устраняемые технологические отходы. К неустраняемым относят кромки, обрезки, литники, облои, грат и т. д. Таких отходов образуется от 5 до 35 %.

Неустраняемые отходы представляют собой высококачественное сырье, по свойствам не отличающееся от исходного первичного полимера. Переработка его в изделия не требует специального оборудования и производится на том же предприятии.

Устраняемые технологические отходы производства образуются при несоблюдении технологических режимов в процессах синтеза и переработки, т. е. это – технологический брак, который может быть сведен к минимуму или совсем устранен.

Технологические отходы производства перерабатываются в различные изделия, используются в качестве добавки к исходному сырью и т. д.

Отходы производственного потребления накапливаются в результате выхода из строя изделий из полимерных материалов, не используемых в различных отраслях промышленности (шины, тара и упаковка, отходы сельскохозяйственных пленок, мешки из под удобрений и т. д.). Эти отходы являются наиболее однородными, малозагрязненными и поэтому представляют наибольший интерес с точки зрения их повторной переработки.

Отходы общественного потребления накапливаются у нас дома, на предприятиях питания и т. д., а затем попадают на городские свалки. В конечном итоге они переходят в новую категорию отходов – смешан-

ные отходы. Отходы эти составляют более 50 % от отходов общественного потребления. Количество таких отходов непрерывно растет и составляет в России около 80 кг на душу населения.

Наибольшие трудности связаны с переработкой и использованием смешанных отходов. Причина этого заключается в несовместимости термопластов, входящих в состав бытового мусора, что требует поэтапного выделения материалов. Кроме того, сбор изношенных изделий из полимерных материалов у населения является непростой задачей.

Поскольку полимерные производства представляют большую угрозу загрязнения окружающей среде, то решение проблемы отходов сводится в основном к изысканию способов обезвреживания и переработки отходов с целью утилизации их компонентов и хранения с предварительным уменьшением объема хранимой части отходов. В настоящее время, наряду с совершенствованием технологических процессов синтеза полимерных материалов и их переработки, все большее внимание уделяется разработке процессов и методов утилизации или обезвреживания полимерных отходов.

При этом можно выделить следующие направления работ:

- повторная переработка отходов или использование их в различных композициях;
- термическое разложение с получением целевых продуктов;
- термическое обезвреживание с регенерацией выделяемой теплоты;
- разработка фото- и биоразрушаемых полимерных материалов, которые после окончания срока эксплуатации способны разлагаться микроорганизмами почвы и таким образом включаться в замкнутый биологический цикл, не оказывая отрицательного влияния на окружающую среду.

Ниже рассмотрим методы использования отходов полимерных материалов.

12.2. Использование отходов полимерных материалов путем повторной переработки

Общая схема повторной переработки полимерных материалов включает в себя следующие стадии:

- предварительная сортировка и очистка;
- измельчение;
- отмывка и сепарация;
- классификация по видам;
- сушка, гранулирование и переработка в изделие.

Первая стадия обычно включает сортировку отходов по внешнему виду, отделение неполимерных компонентов (ветошь, остатки тары, металлические предметы и т. д.). Вторая стадия – одно- или двухстадийное измельчение, третья – отмывка материала от загрязнений органического и неорганического характера различными растворителями, моющими средствами и водой, а также отделение от неметаллических примесей. Четвертая стадия зависит от выбранного способа разделения отходов по видам полимерных материалов. В том случае, если отдается предпочтение мокрому способу, то сначала производят разделение, а затем сушку. При использовании сухих способов вначале дробленые отходы сушат, а затем уже классифицируют. После этих операций высушенные дробленые отходы смешивают при необходимости со стабилизаторами, красителями, наполнителями и другими компонентами и гранулируют. Часто на этой стадии отходы смешивают с товарным продуктом. Заключительной стадией процесса использования отходов является переработка гранулята в изделия известными методами.

12.3. Композиции, содержащие отходы полимерных материалов

Прежде всего, важно установить характеристику отходов и, исходя из этого, определить, какие показатели и в каком направлении могут быть использованы.

Отходы полимерных материалов широко используются в строительстве. В большинстве асфальтовых дорожных покрытий основным связующим компонентом являются битумы различной природы. Они отличаются недостаточной водостойкостью. Все это в значительной степени ухудшает свойства асфальтовых покрытий и сокращает сроки их эксплуатации. Использование полиолефинов в композиции с битумом является одним из традиционных направлений, позволяющих модифицировать свойства покрытий. Экспериментально установлено, что вводить в полиолефины более 30 % отходов нецелесообразно, так как это может вызвать расслоение системы.

Композиции получают, смешивая битум с отходами полиолефинов при 40...100 °С, и выгружают смесь в специальные формы, в которых происходит охлаждение при комнатной температуре.

Атактический полипропилен в силу своей хрупкости при 0 °С и высокой склонности к окислению может быть рекомендован для применения в дорожных покрытиях только в определенной климатической зоне и при соответствующей дополнительной стабилизации.

Введение полистирольных пластиков к битуму приводит к существенному увеличению термостабильности и прочностных показателей при 0, 20 и 50 °С.

Можно выделить следующие направления использования отходов в строительстве:

- применение в композициях с традиционными стройматериалами с целью модификации их свойств;
- получение звукоизоляционных плит и панелей;
- создание герметиков, применяемых в строительстве зданий и гидротехнических сооружений.

Одним из методов получения строительных плит заключается в прессовании полимерных отходов и песка, взятых в соотношении 1:1. Песок нагревают до 500 °С, добавляют к смеси отходов, смешивают при 150 °С в течение 25 минут и массу прессуют.

Аналогично получают также композиции отходов полимерных материалов с мелом, стекловолокном, асбестом и другими минеральными наполнителями.

Одно из направлений получения строительных материалов на основе полимерных материалов заключается в расплавлении отходов полиэтилена, полипропилена и полистирола, смешении их с цементом и последующей разливкой их в формы и охлаждении. Образующиеся элементы конструкции обладают высокой прочностью и стойкостью к горению.

Одно из направлений использования полимерных отходов заключается в применении их в композициях в качестве модифицирующих добавок. Например, низкомолекулярные отходы полиэтилена могут быть использованы с полистирольными пластиками, при этом возрастают такие показатели, как удельная вязкость и относительное удлинение при разрыве. Полиэтилен выполняет в этой композиции роль пластификатора и может быть использован для замены дорогих пластификаторов при условии использования полистирольных композиций для технического назначения.

12.4. Термические методы утилизации и обезвреживания отходов полимерных материалов

Когда полимерные отходы не находят практического использования в различных композициях и не могут быть утилизированы путем переработки в изделия, то используют термические методы их утилизации и обезвреживания. Эти методы широко применялись для обработки

городского мусора, содержание полимерных материалов в котором с каждым годом растет.

Термические методы обработки полимерных отходов условно можно разделить:

- на термодеструкцию полимерных материалов с получением твердых, жидких и газообразных продуктов;
- на сжигание или инспирацию, приводящую к образованию газообразных продуктов и золы.

В свою очередь, термодеструкцию условно разделяют:

- на неглубокое терморазложение полимеров при сравнительно невысоких температурах с образованием в основном низкомолекулярных веществ;
- на пиролиз при повышенных температурах, приводящих к получению жидких и газообразных продуктов и незначительному количеству твердого остатка.

В последнее время, когда особенно остро стоят вопросы энергетического обеспечения, отходы полимерных материалов рассматриваются как нефтехимическое сырье. Это связано с тем, что при температурах выше 300 °С полимерные материалы способны разлагаться с образованием различных углеводородов: газообразного топлива, керосина, тяжелых масел и т. д. Так, регенерация метилметакрилата из полиметилметакрилата организована в промышленном масштабе, а пиролиз отходов полистирола при атмосферном давлении в среде азота при 320 °С позволяет выделить 62 % стирола от общего количества летучих.

Отходы полимерных материалов чаще всего сжигают в смеси с бытовым мусором, содержание полимерных отходов в которой не превышает 10 %, хотя в Японии функционирует установка по сжиганию отходов полимерных материалов производительностью 5 т/сут.

Статистика свидетельствует, что только 5 % промышленных отходов полимерных материалов удастся регенерировать, в то время как захоронению подвергается 33,6 % отходов. Это является серьезным источником загрязнения почвенных вод и требует долговременного отчуждения значительных площадей.

12.5. Методы очистки газовых выбросов полимерных производств

Получение полимерных материалов сопровождается выделением токсичных веществ, содержащихся в газовых выбросах. В зависимости от объемов и состава газовых выбросов разработаны различные методы

их очистки от токсичных веществ: огневой, термокаталитический, сорбционно-каталитический.

Огневой метод. Прямое сжигание газовых выбросов может осуществляться как в сушильных установках, так и в топках котлов, в последних степень обезвреживания составляет 99 % при температурах 1000...2000 °С.

Термокаталитический метод обезвреживания происходит при температуре до 400 °С. Очистка выбросов заключается в окислении органических веществ при 360...400 °С в присутствии катализаторов платиновой группы. Окисление органических соединений идет до образования диоксида углерода и воды. Степень очистки составляет 95...97 %.

Например, для санитарной очистки стиролсодержащих газов разработан способ каталитического окисления до CO_2 и воды на алюмоплатиновом катализаторе АП-56. На рис. 12.1 представлена технологическая схема термокаталитического окисления стиролсодержащих выбросов.

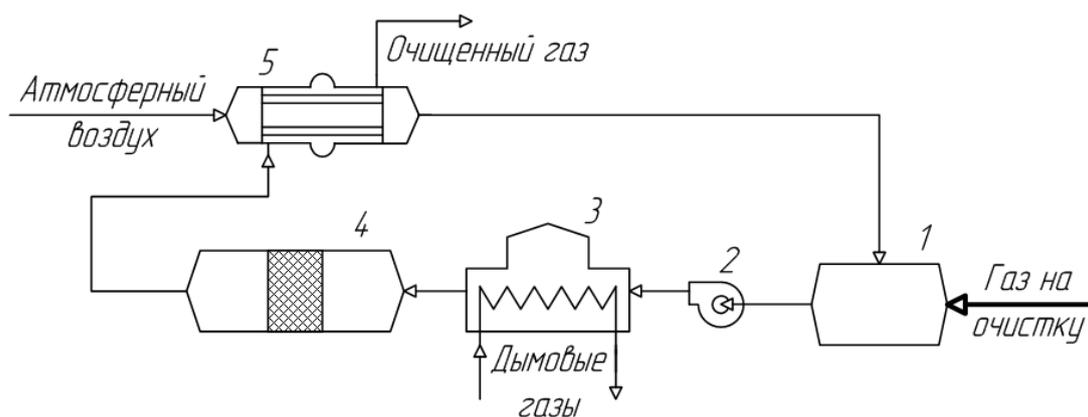


Рис. 12.1. Схема каталитического окисления стиролсодержащих газовых выбросов:

1 – смеситель; 2 – газодувка; 3 – подогреватель; 4 – контактный аппарат;
5 – теплообменник

Объединенный газовый поток из смесителя 1 газодувкой 2 подается в трубчатую печь 3, где за счет тепла дымовых газов нагревается до температуры 350...400 °С. Нагретые газы с объемной скоростью до 20 тыс. ч^{-1} поступают в контактный аппарат 4, где стирол, проходя через слой катализатора, окисляется до углекислого газа и воды. Тепло очищенных газов используется в теплообменнике 5 для подогрева атмосферного воздуха. После теплообменника очищенные газы через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу.

Сорбционно-каталитический метод используют для очистки газовых выбросов с низким содержанием органических соединений.

В качестве примера на рис. 12.2 приведена схема адсорбционной очистки выбросов от паров стирола.

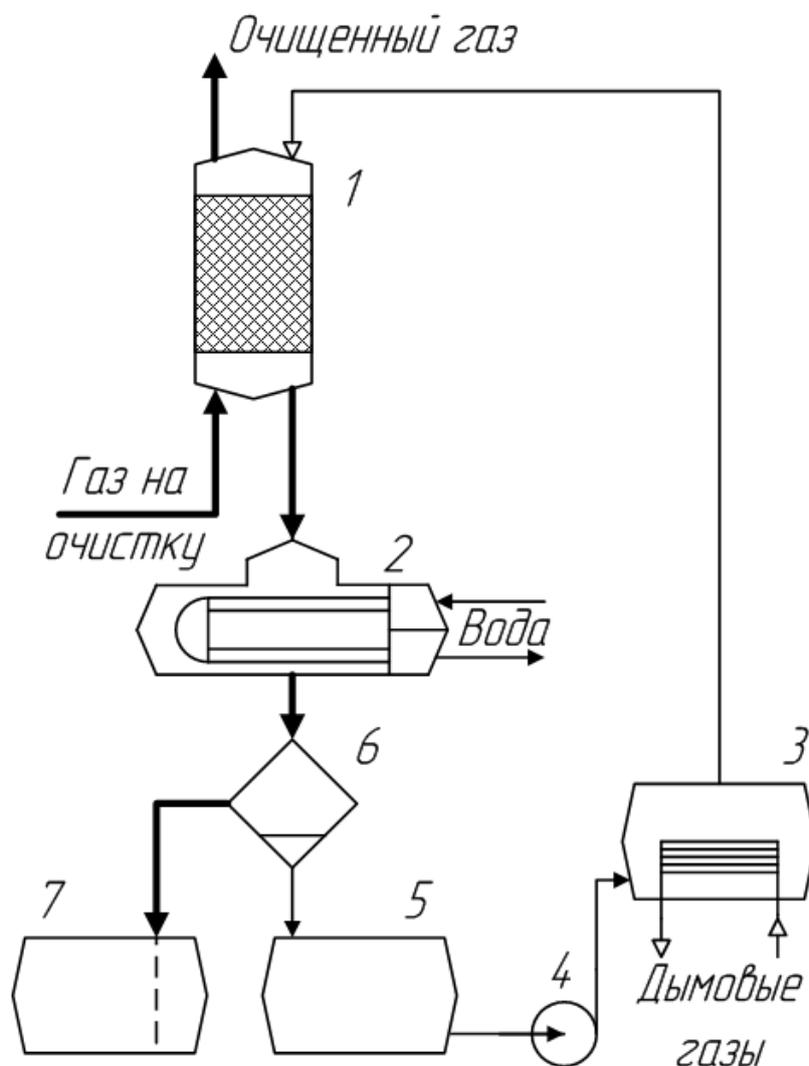


Рис. 12.2. Схема адсорбционной очистки выбросов от паров стирола:
1 – адсорбер; 2 – холодильник; 3 – парогенератор; 4 – насос; 5 – сборник-конденсатор;
6 – сепаратор; 7 – сборник стирола

При адсорбции газовые выбросы подаются в нижнюю часть адсорбера 1, в котором происходит поглощение содержащихся в воздухе веществ активным углем. Очищенный газ удаляется в атмосферу. Регенерация угля проводится острым паром.

Десорбат собирается в сепараторе 6 после охлаждения в холодильнике 2, где происходит расслаивание конденсата на два слоя – органический и водный.

Водный слой поступает в парогенератор 3 для получения пара на десорбцию, а стирол собирается в сборнике 7, откуда передается в отделение подготовки реагентов для стадии полимеризации.

Длина слоя угля в адсорбере 0,5...1,0 м, степень очистки 99,8 %.

Стирол, извлеченный из активного угля, после разделения в сепараторе поступает на установку ректификации для получения товарного стирола с содержанием основного вещества до 96 %, а кубовые остатки направляют на сжигание.

12.6. Создание полимерных материалов с регулируемым сроком эксплуатации

Отходы полимерных материалов медленно разлагаются в естественных условиях. Особую опасность представляют тара разового пользования, пленка и упаковочные материалы. Единственным эффективным путем снижения срока службы полимерных материалов является разработка и выпуск в промышленном масштабе фото- или биоразлагаемых полимеров, которые под действием света, тепла, воздуха и микроорганизмов, содержащихся в почве, разлагаются до низкомолекулярных веществ и ассимилируются в почве, включаясь таким образом в замкнутый биологический цикл.

Известны три типа разлагаемых полимерных материалов, именно:

- фоторазлагаемые;
- биоразлагаемые;
- водорастворимые.

Все они обладают достаточной стабильностью в обычных условиях эксплуатации и легко подвергаются разложению. Для придания полимерным материалам способности разрушаться под действием света используют специальные добавки или вводят в состав композиции светочувствительной группы. Для того чтобы такие полимерные материалы нашли практическое применение, они должны удовлетворять следующим требованиям:

- в результате модификации не должны существенно изменяться эксплуатационные характеристики полимера;
- добавки, вводимые в полимер, не должны быть токсичными;
- полимеры должны перерабатываться обычными методами, не подвергаясь при этом разложению;

- необходимо, чтобы изделия, полученные из таких полимеров могли храниться и эксплуатироваться длительное время в условиях отсутствия прямого проникновения УФ-лучей;
- время до разрушения полимера должно быть известно и варьироваться в широких пределах;
- продукты разложения полимеров не должны быть токсичными.

Возможность создания фоторазрушаемых полимеров обусловливается тем, что энергия диссоциации связи С–С большинства полимеров составляет 350 кДж/моль, в то время как энергия естественных УФ-лучей находится в пределах 400...600 кДж/моль. Эта энергия будет направлена на разрушение полимера в том случае, если:

- полимер поглощает свет с длиной волны 400...1000 нм;
- поглощенная энергия передается другим молекулам.

Под действием УФ-облучения в искусственных или естественных условиях фоторазрушаемые полимеры растрескиваются, затем покрываются непрерывной сетью трещин и, наконец, рассыпаются на куски различных размеров, в дальнейшем превращающиеся в порошок.

Металлоорганические соединения представляют собой обширный класс добавок, позволяющих получать фоторазрушаемые полимеры. Они дают возможность регулировать срок службы полимеров в широком интервале. Они способствуют деструкции полимеров и после. К таким добавкам относятся соли металлов переменной валентности и комплексные соединения на их основе. Это сложные эфиры тиодипропионовой кислоты, эфиры фосфорной кислоты и др.

Известны полимеры, разлагающиеся под влиянием микроорганизмов. В этом случае в полимер вводили вещества, которые сами легко разрушаются и усваиваются микроорганизмами. Практическое значение нашли привитые сополимеры крахмала и метилакрилата, пленки из которых используются в сельском хозяйстве для мульчирования почвы. Очень хорошо усваиваются микроорганизмами неразветвленные парафиновые углеводороды. К биоразлагаемым добавкам относятся карбоксилцеллюлоза, лактоза, казеин, дрожжи, мочевины и другие.

12.7. Заключение

Широкое внедрение полимерных материалов в различные области человеческой деятельности поставило перед специалистами-полимерщиками ряд важных проблем, включая и проблему охраны окружающей среды.

Задачи по защите окружающей среды от отходов полимерных производств входят в круг профессиональных и служебных обязанно-

стей специалистов разного профиля. Чтобы грамотно решать эти задачи, необходимо знать методы утилизации и обезвреживания полимерных материалов.

Особенно большое значение в плане снижения количества отходов, их рационального использования, создания безотходных технологий, имеют процессы переработки вторичных полимерных материалов в связи с дефицитом первичных полимеров. Вторичные полимерные материалы занимают в процессах переработки их такое же место, как сейчас занимает вторичное сырье в металлургии.

Библиографический список

1. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров. – СПб.: Профессия, 2000. – 273 с.
2. Вольфсон С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. – М.: Химия, 1987. – 264 с.
3. Киреев В.В.. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов. – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
4. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б. Переработка пластмасс / под общ. ред. А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.
5. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д.. Производство изделий из полимерных материалов: учеб. пособие – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
6. Крыжановский В.К., Бурлов В.В.. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2001. – 261 с.
7. Технические свойства полимерных материалов: уч.-справ. пос. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская – СПб.: Профессия, 2003 – 240 с.
8. Тугов И.И., Костыркина Г.И. Химия и физика полимеров: учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
9. Сутягин В.М., Ляпков А.А.. Основы проектирования и оборудование производств полимеров: учеб. пособие для вузов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 392 с.
10. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И.. Химия и физика полимеров: учеб. пособие для вузов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
11. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов. – М.: Академия, 2005. – 368 с.
12. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н.. Введение в химию полимеров: учеб. пособие для педагог. вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 151 с.
13. Кафаров В.В., Дорохов И.И., Дранишников Л.В.. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. – М.: Наука, 1991. – 350 с.
14. Вольфсон С.А.. От колбы до реактора. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
15. Копылов В.В. В мире полимеров. – М.: Знание, 1983. – 176 с.
16. Элиас Г.Г. Мегамолекулы: пер с англ. / под ред. С.Я. Френкеля. – Л.: Химия, 1990. – 272 с.
17. Сутягин В.М., Бондалетов В.Г. Принципы разработки малоотходных и безотходных технологий: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 131 с.

18. Вторичное использование полимерных материалов. / под ред. Е.Г. Любешкина. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
19. Кутянин Г.И. Пластические массы и бытовые химические товары. – М.: Экономика, 1988. – 207 с.
20. Денисов А. Пароль «Синтетика». – М.: Изд-во «Советская Россия», 1968. – 191 с.
21. Дак Э.. Пластмассы и резины: пер. с англ. М.Д. Френкеля. – М.: Мир, 1976. – 148 с.
22. Трилор Л. Введение в науку о полимерах. – М.: Мир, 1973. – 245 с.
23. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С.. Кинетика полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
24. Ровкина Н.М., Ляпков А.А.. Технологические расчеты в процессах синтеза полимеров. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 167 с.
25. Технология пластических масс: учеб. для вузов. / под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1976. – 668 с.
26. Кавецкий Г.Д. Оборудование для производства пластмасс. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
27. Харлампович Г.Д., Кудряшова Р.И.. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
28. Громов Б.В., Зайцев В.А., Ласкорин Б.Н.. Безотходное промышленное производство. Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1981. – Т.9. – 218 с.
29. Звягинцев Г.П. Промышленная экология и технология утилизации отходов. – Харьков: Высш. шк., 1986. – 144 с.
30. Леонидов Р. Незаменимые заменители. – М.: Госполитиздат, 1958. – 64 с.
31. Левин А.Н. Пластмассы в машиностроении. – М.: Знание, 1959. – 44 с.
32. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учеб. для университетов. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
33. Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С.. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1980. – 312 с.
34. Ермаков В.И., Шеин В.С., Рейхсфельд В.О.. Инженерные методы расчета процессов получения и переработки эластомеров. – Л.: Химия, 1982. – 333 с.
35. Левеншпиль О.. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. – 622 с.
36. Липатов Ю.С.. Будущее полимерных композиций. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1984. – 134 с.

37. Бочкарев В.В., Ляпков А.А.. Оптимизация процессов химической технологии органических веществ: учеб. пос. – Томск: Изд-во ТПУ, 1995. – 94 с.
38. Николаев А.Ф.. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.
39. Полимеры на основе целлюлозы и ее производных: учеб. пособие. / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 128 с.
40. Основы химии и технологии клеящих полимерных материалов: учеб. пособие. / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 104 с.

В.М.Сутягин

А.А.Ляпков

Общая химическая технология полимеров

Научный редактор **проф., докт. хим. наук В.М. Сутягин**
Редактор **О.Н. Свинцова**

Подписано к печати 21.03.2007. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».

Печать RISO. Усл.печ.л. 11,39. Уч.-изд.л. 10,32.

Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



Издательство  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.