А. Ф. НИКОЛАЕВ

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

А. Ф. НИКОЛАЕВ

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ"
Ленинградское отделение
1977

6П7.55
Н63
УДК 678.5/.6(075.8)

Николаев А. Ф.

Н63 Технология пластических масс. Л., «Химия», 1977.

368 стр., 68 рис., 16 табл., список литературы 50 ссылок.

В книге описана современная промышленная технология производства важнейших типов полимеров и пластмасс, рассмотрены их основные свойства и области применения.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов химико-технологических вузов. Она может быть полезна также инженерно-техническим работникам промышленности пластмасс.

Н $\frac{31410\text{-}049}{050(01)\text{-}77}$ 49-77

6П7.55

Рецензенты: 1. Кафедра химической технологии пластмасс Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева.
2. Кафедра технологии пластмасс Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова.

© Издательство «Химия», 1977

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы, утвержденные XXV съездом Коммунистической партии Советского Союза, включают ускоренное развитие химической промышленности и в том числе развитие промышленности синтетических смол и пластмасс. В отчетном докладе XXV съезду КПСС Генеральный секретарь ЦК КПСС Л. И. Брежнев отмечал, что продукция химической промышленности, как и ряда других отраслей, тесно связанных с научно-технической революцией, «служит своеобразным катализатором, который ускоряет перевод всей экономики на новейшую техническую и технологическую базу».

Развитие промышленности синтетических смол и пластмасс и других синтетических материалов (резин, волокон, покрытий и клеев) не только способствует научно-техническому прогрессу всех отраслей техники, но и высвобождает для народного хозяйства черные и цветные металлы, натуральные волокна, строительные материалы. Химизация всего народного хозяйства — магистральное направление планов нашей страны. Особое внимание в 10-й пятилетке уделяется интенсификации экономики и науки, повышению качества и эффективности работы. На 65% увеличится производство химической продукции, на 60% возрастет производительность труда, почти в 2 раза повысится объем производства синтетических смол и пластмасс.

Дальнейшее развитие в нашей стране получает система народного образования, система подготовки молодых специалистов — инженеров и техников, система переподготовки кадров и повышения уровня политического и экономического образования всех трудящихся. XXV съезд КПСС уделил большое внимание вопросам кадровой политики, формам и методам работы с людьми.

В данном учебном пособии основное внимание уделено технологии производства синтетических смол, полимеров и пластмасс, которые нашли техническое применение. Более разнообразные сведения о свойствах и областях использования пластмасс можно получить в специальной литературе. Список основной рекомендуемой литературы за последние 10 лет приведен в конце книги.

Автор выражает глубокую признательность чл.-корр. АН СССР проф. В. В. Коршаку, проф. Е. В. Кузнецову и преподавателям руководимых ими кафедр химической технологии пластмасс в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева и в Казанском химико-технологическом институте имени С. М. Кирова за ценные советы и критические замечания, сделанные при просмотре рукописи.

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АБС — привитые сополимеры стирола и акрилонитрила к каучукам
АБЦ — ацетобутират целлюлозы
АПЦ — ацетопропионат целлюлозы
АЦ — ацетаты целлюлозы
ВА — винилацетат
ВДФ — винилиденфторид
ВДХ — винилиденхлорид
ВП — винилпирролидон
ВФ — винилфторид
ВХ — винилхлорид
ГФП — гексафторпропилен
ДАЦ — диацетат целлюлозы
ДВБ — дивинилбензол
ДСП — древеснослоистые пластики
ДФП — дифенилолпропан
КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза
ММА — метилметакрилат
МС — сополимер метилметакрилата и стирола
МСН — сополимер метилметакрилата, стирола и акрилонитрила
МЛФС — меламиноформальдегидные смолы
ММФС — мочевиномеламиноформальдегидные смолы
МФС — мочевиноформальдегидные смолы
МЦ — метилцеллюлоза
НПЭФ — ненасыщенные полиэфиры
НС — новолачная смола
НЦ — нитрат целлюлозы
ОЭЦ — оксиэтилцеллюлоза
ПА — полиамиды
ПАК — полиамидокислота
ПАР — полиарилаты
ПБ — поли-α-бутилен
ПБТФ — полибутилентерефталат
ПБО — полибис(хлорметил)-оксациклобутан
ПБТФ — полибутилентерефталат
ПВА — поливинилацетат
ПВАД — поливинилацетатная дисперсия
ПВБ — поливинилбутираль
ПВДФ — поливинилиденфторид
ПВДХ — поливинилиденхлорид
ПВП — поли-*N*-винилпирролидон
ПВС — поливиниловый спирт
ПВФ — поливинилфторид
ПВХ — поливинилхлорид
ПВЭ — поливинилэтилаль
ПИ — полиимиды
ПК — поликарбонат
ПМИ — полидифенилоксидпиромеллитимид
ПММА — полиметилметакрилат
ПМО — полиметиленоксид
ПМП — полиметилпентен
ПОБ — полиоксибензоат
ПП — полипропилен
ППО — полипропиленоксид
ППС — пенополистирол
ППУ — пенополиуретан
ПС — полистирол
ПЭА — полиэфиракрилаты
ПЭО — полиэтиленоксид
ПТФХЭ — политрифторхлорэтилен
ПТФЭ — политетрафторэтилен
ПУ — полиуретаны
ПФО — полидиметилфенилен-оксид
ПЭ — полиэтилен
ПЭА — полиэфиракрилаты
ПЭВД — полиэтилен, полученный при высоком давлении
ПЭВП — полиэтилен высокой плотности
ПЭНД — полиэтилен, полученный при низком давлении
ПЭНП — полиэтилен низкой плотности
ПЭНФ — полиэтиленнафталинат
ПЭО — полиэтиленоксид
ПЭСД — полиэтилен, полученный при среднем давлении
ПЭТФ — полиэтилентерефталат
ПЭФ — полиэфиры (насыщенные)
РС — резольная смола
САМ — сополимер стирола с α-метилстиролом
СНП — продукт совмещения сополимера стирола с акрилонитрилом и акрилонитрил-бутадиенового каучука
СЭВА — сополимер этилена и винилацетата
СЭП — сополимер этилена и пропилена
ТАЦ — триацетат целлюлозы
ТФХЭ — трифторхлорэтилен
ТФЭ — тетрафторэтилен
УПС — ударопрочный ПС
ФФС — фенолоформальдегидные смолы
ЦЭС — циклоалифатическая эпоксидная смола
ЭИ — электроноионообменники
ЭС — эпоксидная смола
ЭХГ — эпихлоргидрин
ЭЦ — этилцеллюлоза

ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых характерных особенностей современного этапа развития народного хозяйства является его всесторонняя химизация, представляющая собой более широкое использование в ведущих отраслях промышленности и сельского хозяйства химических продуктов и материалов, внедрение новых технологических процессов.

Среди химических продуктов пластмассы занимают важное место. Они на современном этапе — самостоятельные материалы с разнообразными физико-механическими свойствами и особенностями, с большим будущим.

Пластическими массами называют такие материалы, которые содержат в качестве основного компонента синтетический полимер. В одних случаях пластмассы состоят в основном из полимера с добавкой небольшого количества вспомогательных веществ (красителя, смазки, стабилизатора), а в других случаях они, кроме полимера (связующего) и вспомогательных веществ, содержат еще наполнители и пластификаторы.

Все синтетические полимеры делятся на полимеризационные и поликонденсационные. Первые образуются в результате взаимодействия низкомолекулярных веществ (мономеров) без выделения каких-либо побочных продуктов. К ним относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, политетрафторэтилен и др. Полимеры второго типа получаются также из низкомолекулярных органических веществ, но процесс их образования сопровождается выделением побочных продуктов, в частности воды. Типичными примерами таких синтетических материалов могут служить фенолоформальдегидные, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы, сложные полиэфиры и др.

В зависимости от поведения при повышенных температурах все синтетические полимеры можно разделить на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются и становятся вязкожидкими, а при охлаждении переходят в твердое состояние без изменения первоначальных свойств. Термореактивные полимеры (смолы) на холоду или при нагревании превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые материалы. Среди

термопластов наибольшее значение имеют полиолефины (полиэтилен низкой и высокой плотности, сополимеры этилена, полипропилен, сополимеры пропилена), поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида, полистирол и сополимеры стирола, ударопрочные пластики на основе каучуков и сополимеров стирола.

Полиолефины обладают рядом преимуществ перед другими видами пластмасс: 1) наибольшие потенциальные возможности с точки зрения снижения затрат на сырье, которое составляет 70% от стоимости полимера; 2) наличие сырьевой базы; 3) возможность значительного расширения областей применения. Как правило, каждый материал имеет свое главное назначение. Так, полиэтилен низкой плотности идет на изготовление пленок и листов, полиэтилен высокой плотности — для изготовления товаров бытового назначения, а полипропилен — в основном для технических целей.

Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида имеют удовлетворительные свойства и низкую стоимость. Сырье для них доступное, а капиталовложения в производство невелики.

Полистирольные пластмассы также отличаются невысокой стоимостью и широкими возможностями по свойствам и областям применения. Значительный рост производства падает на ударопрочные материалы.

Из термореактивных полимеров наибольшее значение имеют фенолоформальдегидные, мочевиномеламиноформальдегидные, полиэфирные, полиамидные, кремнийорганические, полиуретановые и эпоксидные.

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС

Мировое производство синтетических полимеров и пластмасс, начиная с 1955 г., удваивалось каждые 5 лет и достигло в 1973 г. 39 млн. т, что эквивалентно по объему 240 млн. т. стали. В нашем столетии оно развивалось следующим образом:

Год	Тыс. т	Год	Тыс. т
1900	20	1970	26 900
1938	300	1972	34 000
1948	980	1973	39 000
1958	4 600	1975	53 000
1968	19 400	1980	95 000—105 000 (прогноз)

В настоящее время имеется примерно 50 промышленных видов пластических масс, в том числе около 36 термопластов и более 12 — реактопластов. В каждом виде до 50 типов и модификаций.

Статистические данные показывают, что в настоящее время 60% всех потребляемых материалов составляют металлы и 22% — синтетические высокомолекулярные соединения (пластмассы, каучуки, волокна, лаки, клеи и др.). Предполагают, что к 2000 г. это положение в корне изменится: на долю синтетических полимеров будет приходиться 78% и на долю металлов 19%.

В последние годы производство пластмасс превышает общий выпуск меди, цинка и алюминия. Полагают, что в 1980 г. этих металлов будет вырабатываться в 2 раза меньше, чем пластмасс.

Ожидают, что в ближайшем будущем $^2/_3$ всех видов пластмасс составят полиолефины, поливинилхлорид и полистирол. В 1980 г. мировое производство полиолефинов составит 23 млн. т, поливинилхлорида — 15,0 млн. т, полистирольных пластиков — 5,0 млн. т. Считают, что выпуск пластмасс в Европе достигает 20 млн. т, а в США — 20—22 млн. т.

Основываясь на планах и тенденциях развития химической промышленности, ученые подсчитали, что «пластмассовый век» начнется в 1985 г., когда на душу населения в масштабе всего мира будет произведено стали и полимерных материалов по 25 дм^3. В 1966 г. на каждого человека приходилось 17,5 дм^3 стали и только 6,7 дм^3 полимеров. В 2000 г. потребление соответственно составит 41 и 223 дм^3.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС В КАПИТАЛИСТИЧЕСКИХ СТРАНАХ

Производство полимеров и пластмасс на их основе в капиталистических странах ежегодно возрастает на 10—20% (см. таблицу). Особенно быстро оно увеличивалось в 1973 г. в ФРГ, Франции и Италии (20—21%). По потреблению этих материалов на душу населения на первом месте стоит ФРГ (59,0 кг в 1970 г.).

Производство полимеров и пластмасс в капиталистических странах (тыс. т)

Страна	1970 г.	1972 г.	1974 г.
США	8 500	11 600	13 200
Япония	5 100	5 660	6 500
ФРГ	4 360	5 300	6 400
Франция	1 520	2 100	2 600
Италия	1 670	1 930	2 700
Англия	1 450	1 630	1 710

В настоящее время в передовых капиталистических странах производство термопластов в 2,9—3,4 раза выше производства реактопластов и сохраняется тенденция дальнейшего увеличения этого отношения.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС В СССР

Благодаря заботе Коммунистической партии и советского правительства химическая промышленность уже более 15 лет развивается в полтора раза быстрее промышленности в целом. Удельный вес ее в общем объеме промышленного производства возрос с 4% в 1965 г. до 8% в 1975 г.

Важнейшей особенностью развития химической промышленности является обеспечение значительного подъема благосостояния трудящихся. Этому способствуют многие продукты химии, но среди них наибольшее значение имеют волокна, пластмассы, резины, лаки и краски, кинофотоматериалы.

Объем производства синтетических полимеров и пластмасс в СССР виден из следующих данных:

Год	Тыс. т.	Год	Тыс. т.
1964	720	1972	2035
1968	1291	1973	2272
1970	1670	1974	2759
1971	1785	1975	2840

Таким образом, в 1975 г. производство пластмасс в 1,7 раза превысило уровень 1970 г. За эти годы достигнут более высокий абсолютный прирост выпуска пластических масс по сравнению с любым предшествующим периодом.

В 10-й пятилетке объем производства синтетических смол и пластических масс увеличится по сравнению с 9-й пятилеткой в 1,9—2,1 раза. При этом к 1980 г. примерно в 3 раза возрастет выпуск полиэтилена, полистирола и поливинилхлорида. Будут проведены большие работы по получению новых видов пластмасс с улучшенными свойствами (повышенной термостойкостью и прочностью, негорючестью), а также по расширению ассортимента пластмасс и созданию высокопроизводительных технологических процессов, улучшающих экономику производства. Развиваются работы по созданию материалов и методов стабилизации пластмасс с целью увеличения сроков их службы. Создаются новые армированные высокопрочные материалы с высокопроизводительными методами переработки. Поставлена задача по математическому моделированию технологических процессов для получения продуктов с заданными свойствами. В совершенствовании техники решающая роль принадлежит инженерам — создателям нового оборудования и технологических процессов, организаторам производства.

Большая заслуга в развитии отечественной промышленности пластических масс и в исследованиях физики и химии полимеров принадлежит К. А. Андрианову, А. А. Берлину, А. А. Ваншейдту, В. А. Каргину, П. В. Козлову, В. В. Коршаку, И. П. Лосеву, С. С. Медведеву, Г. С. Петрову, З. А. Роговину, С. А. Ушакову и другим ученым.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глава I

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Полиолефины представляют собой самый распространенный тип полимеров, получаемых реакциями полимеризации и сополимеризации этилена и α-олефинов (пропилена, бутилена, 4-метилпентена). Мировое производство их в 1974 г. превысило 13 млн. т. Наиболее распространенными среди полиолефинов являются полиэтилен (ПЭ), производимый при высоком (ПЭВД), среднем (ПЭСД) и низком (ПЭНД) давлении, и полипропилен. Ниже представлен объем производства полиолефинов в некоторых странах в 1974 г. (тыс. т):

США	5100
Япония	1700
ФРГ	1565

Самым дешевым из полиолефинов является ПЭВД (ПЭ низкой плотности). Доля его в общем объеме производства полиолефинов составляет 75—78%. Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), обладающий более высокими, чем ПЭ низкой плотности (ПЭНП), физико-механическими свойствами, получают при низком и среднем давлении.

Широкое распространение получают сополимеры этилена с винилацетатом, пропиленом и бутиленом, обладающие повышенной эластичностью и трещиноустойчивостью, хлорированный и вспененный ПЭ.

Основу производства ПЭВД в ближайшее время будут составлять агрегаты единичной мощности 50—60 тыс. т/год с трубчатым реактором при рабочем давлении до 300 МПа. В дальнейшем будут созданы технологические линии единичной мощности 100—150 тыс. т/год.

ПЭНД будет производиться на сверхактивных катализаторах в агрегатах единичной мощности 80—100 тыс. т/год по технологической схеме, исключающей стадии удаления катализатора путем промывки полимера. В настоящее время единичная мощность агрегатов составляет 30—40 тыс. т/год.

Бо́льшая часть ПЭВД перерабатывается в пленки и листы (около 60%), а ПЭНД — в выдувные изделия (около 38%) и изоляцию проводов.

Схема производства полипропилена (ПП) становится близкой к схеме производства ПЭ как в жидкой, так и в газовой фазе. Появились новые катализаторы, обладающие повышенной активностью. Мощность агрегатов по производству ПП в тяжелом растворителе возрастает с 30 до 60 тыс. т/год. Планируется создание специализированных заводов, рассчитанных на выпуск 400—500 тыс. т/год полиолефинов.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В МАССЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Полиэтилен низкой плотности (920—930 кг/м³) получают полимеризацией этилена в массе непрерывным методом при давлении 150—300 МПа и температуре 240—280 °С в присутствии инициаторов радикального типа (кислорода, перекисей лауроила, капроила, *трет*-бутила и др.) по схеме:

$$n CH_2{=}CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$$

Этилен получают из продуктов переработки нефти, чаще всего термическим разложением смеси этана и пропана при 800 °С в трубчатых печах. Наряду с этиленом образуются также пропилен, бутилен, бутадиен, ацетилен и другие газы. Для получения индивидуальных соединений высокой чистоты (не менее 99,9%) производится их очистка от серусодержащих соединений, влаги, ацетилена и других примесей, а затем последовательная низкотемпературная ректификация. Примеси снижают скорость полимеризации этилена и ухудшают качество полимера.

Этилен — газ, кипит при —103,8 °С, замерзает при —169,2 °С имеет плотность 567 кг/м³ (при температуре кипения). Транспортировка этилена производится по газопроводам, в баллонах и в изолированных емкостях в виде сжиженного газа по железной дороге и на судах.

В промышленности наиболее распространен непрерывный метод полимеризации этилена в трубчатом реакторе змеевикового типа или в автоклаве. Технологический процесс включает следующие основные стадии: смешение этилена с инициатором и возвратным газом, сжатие этилена, полимеризация этилена, отделение непрореагировавшего этилена от полиэтилена, гранулирование и выгрузка ПЭ (рис. I. 1).

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

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

Этилен, сжатый до 150—300 МПа, с температурой 70—75 °С поступает в трубчатый реактор *6*. Он может быть введен как в первую, так и последующие зоны реактора. В реакторе происходит полимеризация части этилена (на 10—12%) при 180—280 °С. Смесь расплавленного ПЭ и этилена с температурой 260—280 °С поступает в отделитель высокого давления *7*, в котором снижают давление до 25 МПа. При этом часть непрореагировавшего этилена отделяется от ПЭ и направляется через циклон *10*, холодильник *11* и фильтр *12* на смешение со свежим этиленом.

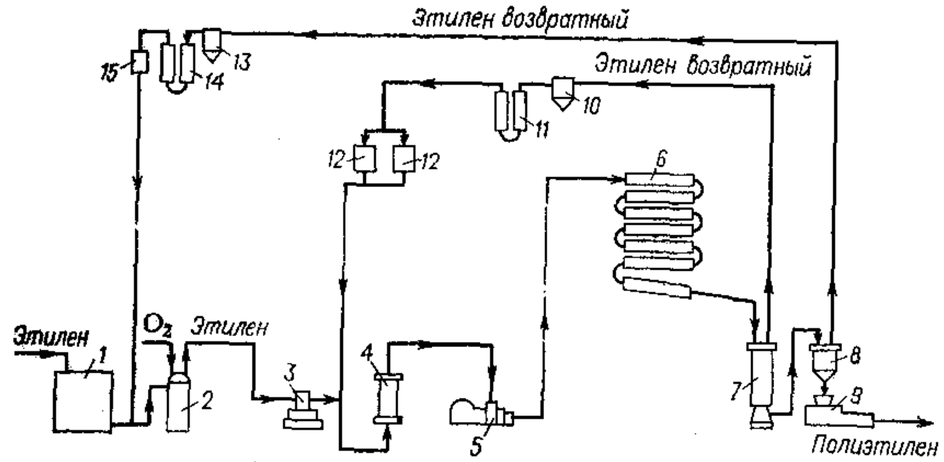


Рис. I. 1. Схема производства полиэтилена низкой плотности при высоком давлении под влиянием инициатора — кислорода:
1 — хранилище этилена; *2* — смеситель этилена низкого давления; *3* — компрессор первого каскада; *4* — смеситель этилена высокого давления; *5* — компрессор второго каскада; *6* — трубчатый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

ПЭ в виде расплава из нижней части отделителя *7* поступает в отделитель низкого давления *8*, в котором снижают давление до 0,13—0,18 МПа. Непрореагировавший этилен возвращается в цикл после последовательного прохождения циклона *13*, холодильника *14*, фильтра *15* и компрессора для сжатия до 0,8—1,2 МПа. Расплавленный ПЭ поступает в экструдер-гранулятор *9*, продавливается через фильеры, режется вращающимся ножом и затем в виде гранул, охлажденных водой и подсушенных на вибрационном сите, передается в отделение для переработки. В ПЭ при дальнейшей переработке вводят специальные добавки: термостабилизаторы, антиоксиданты, красители, пигменты.

Трубчатый реактор состоит из прямых отрезков труб, соединенных последовательно друг с другом и снабженных рубашками. Внутренний диаметр трубок по ходу газа постепенно увеличивается (например, с 16—24 до 34—75 мм), а их общая длина достигает 350—1500 м. Отношение длины к диаметру составляет 10 000—12 000. Реактор обогревается перегретой водой с температурой 190—200 °С. В первой его части происходит подогрев этилена до

180—200 °С, во второй части — полимеризация этилена при 180—280 °С. Теплота реакции (96,6 кДж/моль) отводится перегретой водой с температурой 220—225 °С. В качестве примера ниже представлены параметры процесса по зонам реактора:

	I	II	III	IV
Длина зон реактора, м .	117	33	65	125
Температура, °С	180—215	225—240	230—255	265—280
Давление, МПа	145—150	145—150	145—150	145—150
Содержание кислорода в этилене, млн$^{-1}$ . . .	13—22	13—22	13—22	13—22

В последние годы внедряются процессы получения ПЭ в трубчатых реакторах с конверсией этилена до 20—30%. Это достигается в результате усовершенствования реактора, зонного ввода этилена, повышения давления до 300 МПа, использования высокотемпературных перекисных инициаторов. Мощность полимеризационных агрегатов в настоящее время составляет 16—50 тыс. т/год.

Автоклавный способ получения ПЭВД осуществляется по схеме, близкой к схеме производства ПЭ в трубчатом реакторе (см. рис. I. 1). Отличия заключаются в самом реакторе, который представляет собой автоклав с мешалкой внутренним диаметром 0,3—0,4 м (отношение длины реактора к диаметру равно 15—20, частота вращения мешалки 16—25 об/с), в подготовке инициаторов полимеризации (используют чаще всего перекиси и пероксиэфиры, которые растворяют в маслах и подают в автоклав с помощью плунжерных насосов) и в установке холодильника типа «труба в трубе» между автоклавом и отделителем высокого давления для охлаждения расплава ПЭ, который может содержать остаток инициатора, и прекращения реакции полимеризации этилена. Температура подаваемого этилена 35—40 °С, температура реакции 150—280 °С, давление 100—300 МПа. Марка выпускаемого ПЭ определяется температурой процесса, давлением в автоклаве и количеством одного или смеси различных инициаторов. При использовании смеси инициаторов процесс проводят таким образом, чтобы в автоклаве поддерживалась разная температура по зонам (двухзонный процесс), соответствующая температурам распада применяемых инициаторов и обеспечивающая производство ПЭ с заданной полидисперсностью и средней молекулярной массой. Температура в автоклаве замеряется в четырех — шести точках по высоте, перемешивание проводится мешалкой, вал которой соединен с электродвигателем. Обогрев автоклава в период пуска осуществляется горячим воздухом через секционные рубашки, а охлаждение в период его работы — охлажденным воздухом.

Контроль и регулирование процесса выполняются автоматически дистанционно с центрального пульта управления.

Автоклавы имеют единичную мощность 15—25 тыс. т/год, конверсия этилена в них составляет 14—16%. Они особенно пригодны для получения ПЭ в массе, в растворе, в эмульсии в широком диапазоне температур (80—300 °С) и давления 100—300 МПа.

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

Полимеризация этилена при высокой температуре имеет ряд особенностей, оказывающих влияние на свойства ПЭ. Эта реакция характеризуется высокой экзотермичностью. Теплота, выделяющаяся при полимеризации, превышает теплоту полимеризации других мономеров. Ниже приведены значения теплоты полимеризации некоторых мономеров (кДж/кг):

Метилметакрилат (эмульсия) . . .	541,5
Стирол (жидкость)	688,5
Изобутилен (раствор)	957.1
Пропилен (раствор)	1386
Этилен (газ)	3450

Эту теплоту следует отводить из зоны реакции, так как в противном случае из-за резкого повышения температуры и бурного течения процесса этилен разлагается, часто со взрывом.

В процессе полимеризации сначала кислород действует непосредственно на молекулы этилена с образованием свободных радикалов $\dot{R}$, легко реагирующих с этиленом (зарождение цепи):

$$\dot{R} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \qquad (1)$$

Получающиеся при этом более крупные радикалы присоединяются к другим молекулам этилена. Этот процесс носит название реакции роста цепи

$$R{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \qquad (2)$$

продолжающейся до гибели растущих полимерных радикалов, обычным для радикальных процессов путем: рекомбинацией (3), диспропорционированием (4) и передачей цепи (5)

$$R[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_nCH_2{-}\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2{-}CH_2[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_mR \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_nCH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_mR \qquad (3)$$

$$R[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_nCH_2{-}\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2{-}CH_2[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_mR \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_nCH_2{-}CH_3 + CH_2{=}CH[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_mR \qquad (4)$$

Полимеризация этилена характеризуется протекающей в значительной степени побочной реакцией передачи кинетической цепи от растущего полимерного или первоначального радикала на неактивный полимер по схеме:

$$R[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_nCH_2{-}\dot{C}H_2 + R[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_mCH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_nCH_2{-}CH_3 + R[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_m\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$
$$\dot{R} + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_mR \longrightarrow$$
$$\longrightarrow RH + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H[{-}CH_2{-}CH_2{-}]_mR \qquad (5)$$

Активизированные макромолекулы полимера присоединяют молекулы этилена, что приводит к образованию боковых коротких и более длинных цепей (C_2—C_6):

$$R[-CH_2-CH_2-]_m\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_3 + nCH_2=CH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R[-CH_2-CH_2-]_mCH(-CH_2-CH_2-CH_3)-[CH_2-CH_2-]_{n-1}CH_2-\dot{C}H_2$$

Примеси в этилене оказывают существенное влияние на длину цепей полимера, действуя как переносчики цепи. Таким образом, полиэтилен, получаемый в присутствии радикальных инициаторов или кислорода, всегда содержит разветвления в виде коротких и длинных цепей (до 30 на 1000 углеродных атомов основной цепи), количество которых зависит от условий полимеризации и в значительной мере влияет на свойства полимера. Скорость реакции, разветвленность и молекулярная масса полимера, вязкость его расплава можно регулировать, изменяя температуру в реакторе, концентрацию инициатора и давление.

Сравнение технологических схем производства ПЭ в трубчатом реакторе и в автоклаве с перемешивающим устройством показывает, что первая схема имеет преимущества. Трубчатый реактор в отличие от автоклава не имеет движущихся частей, полимер менее загрязнен маслами, вносимыми с инициатором. В автоклаве более благоприятен тепловой режим (часть теплоты полимеризации расходуется на нагревание этилена до температуры реакции), металлоемкость схемы с автоклавом ниже металлоемкости схемы с трубчатым реактором. Первая схема обеспечивает получение ПЭ для высококачественных пленочных материалов, а вторая — для электроизоляции и покрытий.

Экономическая эффективность производства ПЭВД достигается за счет увеличения единичной мощности агрегатов, совершенствования схемы автоматизации процессов применением ЭВМ, повышения конверсии этилена за один проход реактора, применения более эффективных инициаторов реакции полимеризации этилена. В среднем на 1 т ПЭВД затрачивается 1030 этилена, 1000—1200 кВт·ч электроэнергии, 160—180 м³ воды и 0,65 т пара.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В РАСТВОРЕ ПРИ СРЕДНЕМ ДАВЛЕНИИ

Полиэтилен высокой плотности (960—970 кг/м³) при среднем давлении получают полимеризацией этилена в растворе (бензин, циклогексан, ксилол и др.) непрерывным методом при давлении 3,5—4 МПа и температуре 130—150 °С в присутствии окиснохромового катализатора.

Катализаторами являются окислы хрома различной валентности (5—6% в пересчете на CrO_3), нанесенные на алюмосиликатный носитель, содержащий окись кремния и окись алюминия в массовом соотношении $SiO_2 : Al_2O_3 = 90 : 10$. Его готовят пропиткой алюмосиликатного носителя водным раствором хромового

ангидрида с последующей сушкой и активацией при 500 °С в токе сухого воздуха в течение 5 ч. Активность катализатора зависит от пористой структуры носителя, количества окислов хрома на носителе и условий активации (особенно температуры). Активными являются носители, имеющие удельную поверхность 400—500 м²/г и размеры пор 3—6 нм. При повышении активности катализатора увеличивается скорость полимеризации этилена, но снижается молекулярная масса полимера. Катализатор очень чувствителен к примесям в этилене и растворителе (влаге, кислороду, ацетилену, сернистым соединениям, окиси и двуокиси углерода), которые легко адсорбируются на активных центрах и делают его неактивным (отравляют).

Технологический процесс получения ПЭ состоит из следующих основных стадий: подготовка исходного сырья (этилена и раство-

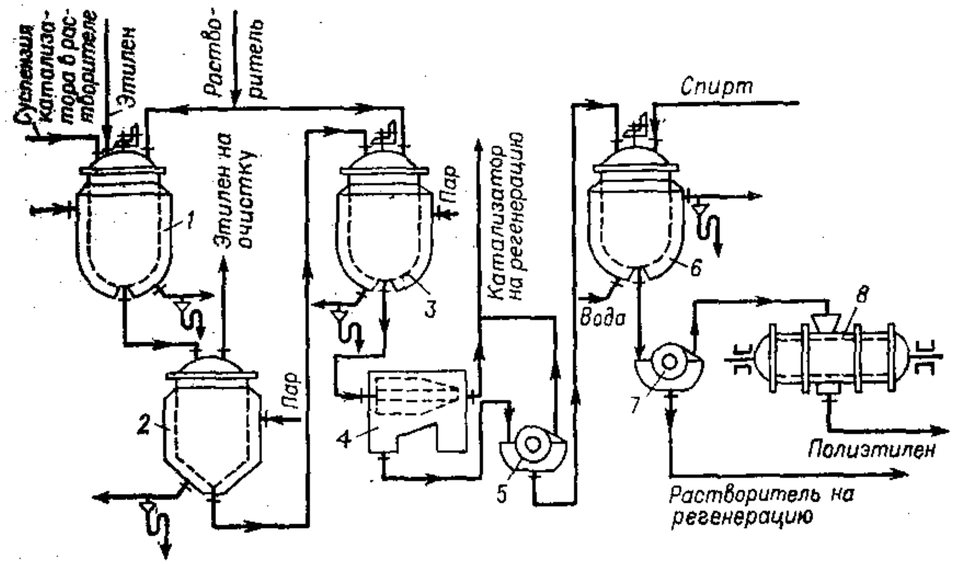


Рис. I. 2. Схема производства полиэтилена высокой плотности при среднем давлении под влиянием окиснохромового катализатора:
1—реактор с мешалкой; *2*—газоотделитель; *3*—аппарат для разбавления; *4*—центрифуга; *5, 7*—барабанные фильтры; *6*—осадитель; *8*—сушилка.

рителя) и катализатора, полимеризация этилена, отделение и регенерация катализатора, выделение полимера и отделение растворителя (рис. I. 2).

В реактор *1*, снабженный турбинной мешалкой (или каскад из трех реакторов объемом по 16 м³), подают очищенные от примесей и нагретые до 120 °С растворитель, этилен и активированный катализатор в виде суспензии в растворителе. По одному из вариантов процесс проводят в циклогексаноне при 130—150 °С и давлении 3,5 МПа. В растворителе содержится около 0,5% катализатора и до 5% этилена. При указанной температуре образующийся полимер находится в растворе; его концентрация достигает 18—20% (при оформлении технологического процесса производства в виде каскада реакторов).

Теплота реакции полимеризации этилена снимается парами растворителя, испаряющегося из реактора, и удаляемым непрореагировавшим этиленом. Парогазовая смесь охлаждается до 60 °С

в холодильнике и после очистки возвращается вновь в реактор (на схеме не показано).

Горячий раствор, содержащий полимер, непрореагировавший этилен и катализатор в виде мелких частиц, попадает в газоотделитель *2*, в котором производится снижение давления; выделяющийся этилен поступает на очистку и возвращается в цикл.

Вязкий раствор ПЭ с суспендированным катализатором затем разбавляется в аппарате *3* горячим растворителем (для снижения вязкости и облегчения его фильтрования) и подается в центрифугу *4* и барабанный фильтр *5*. На этих стадиях из раствора полимера отделяется катализатор, который подается на регенерацию (удаление органических примесей и растворителя, активация).

Разбавленный раствор ПЭ затем охлаждается в аппарате *6*, и уже при 30—35 °С полностью выпадает ПЭ в виде мелкого порошка (полимер растворяется в растворителе лишь при температурах выше 100 °С). Выделению полимера также способствует добавление в раствор осадителя — спирта.

Образовавшаяся суспензия ПЭ в холодном растворителе проходит фильтр *7*, на котором отделяется порошок полимера, подаваемый затем в сушилку *8*, а растворитель, содержащий некоторое количество тонкого порошка ПЭ и катализатора, направляется на очистку и регенерацию.

Высушенный порошок ПЭ гранулируют, предварительно вводя в него стабилизаторы, красители, пигменты.

Процесс может быть осуществлен таким образом, что на стадии выделения полимера горячий раствор ПЭ сначала отделяется от катализатора фильтрованием, а затем подается в аппарат для концентрирования. В нем создают пониженное давление до 1 МПа; при этом происходит испарение части растворителя и удаление растворенного этилена. Раствор, концентрация полимера в котором повысилась до 35%, поступает в сепаратор-дегазатор для дальнейшего отделения этилена при снижении давления, а затем — в приемную камеру экструдера. В камере давление снижается до атмосферного, при этом из горячего раствора испаряется растворитель и полностью улетучивается этилен. Парогазовая смесь из сепаратора-дегазатора и приемной камеры экструдера поступает на охлаждение и очистку, а затем возвращается в цикл.

ПЭ проходит экструдер, выдавливается в виде прутков или лент, режется на куски (гранулы), охлаждается и упаковывается в тару.

Параметры процесса производства (давление и температура) по-разному влияют на свойства получаемого ПЭСД и скорость процесса. Повышение давления способствует повышению молекулярной массы полимера и увеличению скорости его образования. Повышение температуры реакции вызывает более сильное снижение молекулярной массы и в меньшей степени отражается на скорости полимеризации этилена. Поэтому регулирование свойств получаемого ПЭСД осуществляется путем изменения температуры при постоянном давлении. Увеличение концентрации катализатора

повышает скорость реакции, но практически мало влияет на свойства полимера.

Получение ПЭ при среднем давлении имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. К ним относятся: проведение процесса при умеренном давлении, доступность и малая токсичность катализатора, возможность его многократного использования после регенерации, относительная простота регенерации растворителя, а также улучшенные свойства полимера по сравнению с ПЭВД. Благодаря использованию растворителя достигается хороший отвод тепла, равномерное распределение катализатора и облегчается отделение полимера от катализатора.

К недостаткам способа относится необходимость тщательной очистки ПЭ от остатков катализатора, приводящая к усложнению процесса, применение больших количеств растворителя, выбросы паров растворителя в атмосферу при сушке порошка и регенерации катализатора, вызывающие загрязнение окружающей среды.

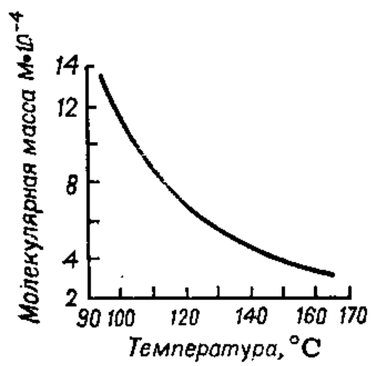
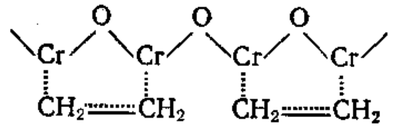
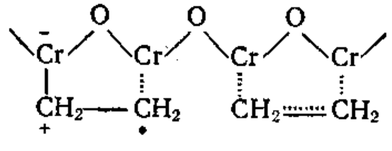


Рис. I.3. Зависимость молекулярной массы полиэтилена высокой плотности, получаемого при среднем давлении, от температуры полимеризации.

Особенностью реакции полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе является быстрое образование ПЭ на гетерогенной системе, эффективность которой зависит от концентрации ионов Cr^{5+}, стабилизированных на поверхности катализатора и входящих в состав активных центров наряду с атомами носителя. Инициирование процесса начинается с адсорбции этилена на твердой поверхности катализатора и образования комплекса, в котором этилен связан с катализатором координационной связью



переходящей в катионрадикальную, сопровождающуюся раскрытием двойной связи и передачей электрона электрононенасыщенному иону хрома:



Рост цепи происходит очень быстро за счет взаимодействия мономера с радикалами, фиксированными на поверхности катализатора, и сопровождается образованием неразветвленных макромолекул регулярного строения.

Обрыв растущей цепи, видимо, происходит в результате отрыва атома водорода от метиленовой группы, соседней с активным центром, и образования на конце молекулы двойной связи:

$$\sim CH_2—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 \xrightarrow[-H^\cdot]{} \sim CH_2—CH_2—CH=CH_2$$

Скорость полимеризации этилена повышается с ростом температуры и концентрации катализатора, но основным фактором, определяющим молекулярную массу ПЭ, является температура (рис. I.3). Давление выше 3 МПа практически не оказывает влияния на молекулярную массу полимера и скорость процесса.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В РАСТВОРЕ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

Полиэтилен высокой плотности (950—960 кг/м³) при низком давлении получают полимеризацией этилена в растворе (бензин и др.) непрерывным методом при давлении 0,15—0,5 МПа и температуре 70—80 °С в присутствии катализаторов Циглера — Натта.

Катализаторы Циглера — Натта — комплексные металлорганические соединения, состоящие из четыреххлористого титана и алкилов алюминия (триэтил- и триизобутилалюминия, диэтилалюминийхлорида). Они образуются при сливании растворов компонентов (в алифатических, ароматических и циклоалифатических углеводородах). Присутствие влаги и воздуха способствуют разрушению катализатора и даже его загоранию. Смешивание компонентов сопровождается химическими реакциями, одна из которых приводит к восстановлению четыреххлористого титана до треххлористого димером триалкилалюминия по уравнению:

$$Al_2(C_2H_5)_6 + TiCl_4 \longrightarrow Al_2Cl_2(C_2H_5)_4 + TiCl_2(C_2H_5)_2$$
$$TiCl_2(C_2H_5)_2 + TiCl_4 \longrightarrow 2TiCl_3C_2H_5$$
$$2TiCl_3C_2H_5 \longrightarrow 2TiCl_3 + C_4H_{10}$$

Но катализатор, представляющий собой комплекс из продуктов реакции и выпадающий из раствора в виде дисперсного (коллоидного) темного порошка, имеет сложное строение. Предполагают, что он содержит активные центры на своей поверхности — алкилалюминийхлориды, связанные координационными связями с титаналкилхлоридом и способные образовывать комплексы с этиленом и вовлекать его в реакцию полимеризации.

Скорость полимеризации этилена и свойства получаемого ПЭ зависят от концентрации и активности катализатора, температуры и давления процесса. Оптимальная температура полимеризации 70—80 °С; при дальнейшем ее повышении резко снижается скорость процесса из-за разложения катализатора. Увеличение давления выше 0,5 МПа приводит к значительному ускорению процесса, что затрудняет теплосъем и поддержание заданного режима.

Для регулирования показателя текучести расплава и молекулярной массы полимера в реакционную среду вводят водород, простые эфиры и другие добавки.

Технологический процесс производства полиэтилена состоит из следующих основных стадий: приготовление катализатора, полимеризация этилена, выделение, промывка и сушка порошка полимера (рис. I.4).

Катализаторный комплекс $Al(C_2H_5)_2Cl \cdot TiCl_4$ приготавливают смешением растворов диэтилалюминийхлорида и тетрахлорида титана в бензине, подаваемых в смеситель *1* при 20—25 °С. Его выдерживают в течение 15 мин, а затем разбавляют бензином до концентрации 1 г/л в разбавителе *2*. Готовая суспензия катализатора поступает в промежуточную емкость *3*, откуда дозирующими насосами непрерывно подается в реактор *4*. Туда же непрерывно вводится смесь этилена с водородом (регулятором молекулярной

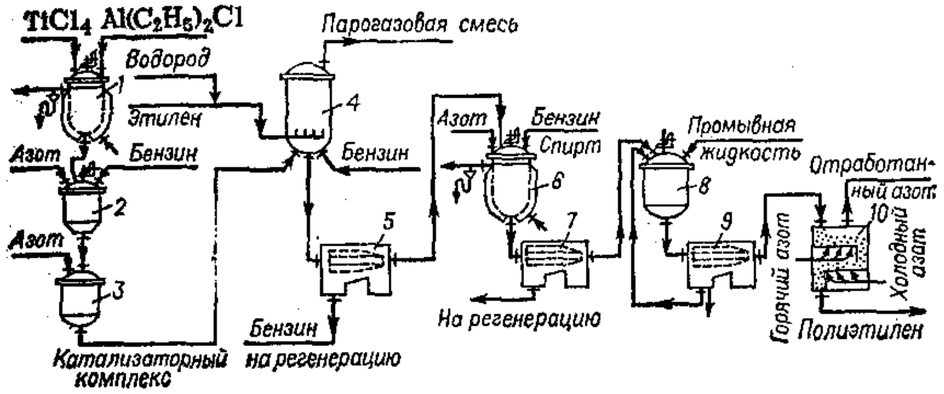


Рис I.4. Схема производства полиэтилена высокой плотности при низком давлении под влиянием четыреххлористого титана и диэтилалюминийхлорида:

1 — смеситель; *2* — разбавитель; *3* — промежуточная емкость; *4* — реактор; *5, 7, 9* — центрифуги непрерывного действия; *6, 8* — аппараты для промывки; *10* — сушилка.

массы). Полимеризацию проводят при 70—80 °С и давлении 0,15—0,2 МПа. Конверсия этилена достигает 98%. Концентрация полиэтилена в суспензии в бензине составляет примерно 100 г/л. Производительность реактора 55—60 кг/(м³·ч).

Теплота реакции полимеризации этилена отводится из верхней части реактора путем испарения бензина и уноса части этилена. Пары бензина, охлажденные и сконденсированные в скруббере с помощью холодного бензина, возвращаются снизу в реактор *4*, а охлажденный этилен подается вместе со свежим этиленом. Количество подаваемого свежего этилена определяется давлением в реакторе, которое поддерживают в пределах 0,15—0,2 МПа.

Суспензия ПЭ в бензине из реактора *4* поступает на центрифугу непрерывного действия *5*. Отжатый полимер переводят в аппарат *6*, в котором при 50—70 °С и перемешивании мешалкой с частотой вращения 1,5 об/с обрабатывают смесью изопропилового спирта с бензином с целью разложения остатка катализатора.

Разложение наиболее опасных и реакционноспособных алюминийорганических соединений спиртами происходит по схеме:

$$Al(C_2H_5)_3 + 3ROH \longrightarrow Al(OR)_3 + 3C_2H_6$$
$$Al(C_2H_5)_2Cl + 3ROH \longrightarrow Al(OR)_3 + 2C_2H_6 + HCl$$

Треххлористый титан взаимодействует со спиртами с образованием алкоксихлоридов титана:

$$TiCl_3 + ROH \longrightarrow Ti(OR)Cl_2 + HCl$$

Образующиеся в результате разложения катализатора продукты растворяются в спиртах и в спирто-бензиновых смесях.

Суспензию ПЭ вновь центрифугируют в центрифуге *7*. Спирто-бензиновую смесь после нейтрализации направляют на регенерацию, а пасту ПЭ промывают в аппарате *8* свежей порцией спирто-бензиновой смеси. Окончательную промывку проводят в центрифуге *9*. Отмытый порошок ПЭ сушат горячим азотом в «кипящем» слое в сушилке *10* до содержания летучих не более 0,2% и затем подают на «усреднение» и гранулирование.

Воспроизводимость процесса обеспечивается автоматическим регулированием постоянства состава и структуры катализатора, а также концентрации раствора и температуры реакции.

Основной аппарат — реактор объемом 10—40 м³ — представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат из нержавеющей стали, в нижней части которого расположено барботирующее устройство. Перемешивание реакционной массы проводится этиленом, подаваемым через барботеры. При этом часть этилена растворяется в бензине и превращается в полимер под влиянием катализатора. В этом процессе наряду с высокомолекулярным ПЭ образуется часть низкомолекулярного полимера (до 10%), так называемого воска, который растворяется в бензине.

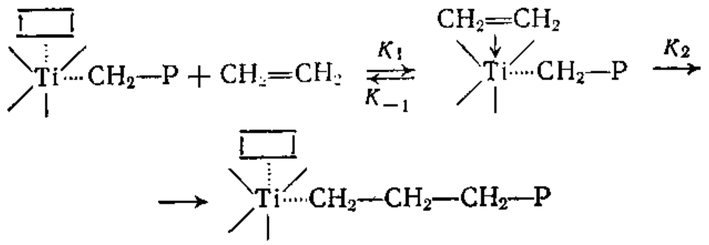
Регенерация бензина или смеси бензина с изопропиловым спиртом заключается в отделении от мелких частичек ПЭ, нейтрализации соляной кислоты, отгонке летучих (бензина, изопропилового спирта), их разделении и сушке.

Описанный метод полимеризации этилена в присутствии катализаторов Циглера — Натта, несмотря на ряд положительных сторон, все же обладает существенными недостатками: огнеопасностью, невозможностью регенерации применяемого катализатора и необходимостью тщательного удаления следов катализатора, снижающих свето-, термостойкость и диэлектрические свойства ПЭ. В этом процессе применяются большие количества бензина и изопропилового спирта, регенерация которых является многостадийной и сложной.

Особенностью полимеризации этилена при низком давлении является образование полимера в присутствии катализаторов, получающихся по реакции между соединениями переходных элементов IV—VIII групп (катализаторов) и соединений типа гидридов или металлалкилов, способных образовывать гидрид-ионы или карбанионы (сокатализаторов). В общем виде катализаторы выражаются формулой MX_nY_m (где M — металл IV—VIII групп; X — галоген; Y—OH, OR и др.), а сокатализаторы — MX_nR_m (где M — металл; X — галоген; R — алкил, арил и другие группы).

Большое число разнообразных катализаторов, множество гипотез о природе их каталитической активности, сложность изучения

реакций взаимодействия катализаторов и сокатализаторов привели к возникновению различных механизмов инициирования и полимеризации этилена и α-олефинов. В настоящее время считается, что реакция роста при каталитической полимеризации олефинов протекает в два акта: в первом из них образуется нестабильный π-комплекс олефина с металлом переменной валентности, во втором происходит реакция *цис*-внедрения. Эта схема выглядит следующим образом (где прямоугольник — свободное координационное место, P — полимерная цепь):



В результате координации олефина с металлом переходной валентности происходит разрыхление двойной связи, поляризация π-электронов, увеличение ее реакционной способности.

Каталитическая активность катализатора определяется числом центров роста, которое зависит от исходного состояния катализатора и реакций, протекающих на стадии образования этих центров, и реакционной способностью центра роста.

В соответствии с анионно-координационным механизмом активная связь катализатор — углерод поляризована таким образом, что атом углерода имеет отрицательный заряд:

$$Кат^{\delta+}\cdots CH_2^{\delta-}—P$$

Реакция роста цепи заключается в присоединении молекулы этилена по связи катализатора с концом растущей цепи путем повторения указанной выше схемы. После каждой ступени присоединения этилена алкильная группа металлорганического соединения все дальше удаляется от металла, оставаясь на конце полимерной цепи. Обрыв растущей цепи происходит в результате передачи цепи.

Активность катализатора зависит от мольного соотношения триэтилалюминия и четыреххлористого титана. Выбор мольного соотношения компонентов катализатора определяется требованиями, предъявляемыми к физико-механическим свойствам полимера. Для получения ПЭ с молекулярной массой 70 000—350 000, который может перерабатываться методами экструзии и литья под давлением при 200—260 °С, соотношение триэтилалюминия и четыреххлористого титана должно находиться в пределах от 1 : 1 до 1 : 2. При отношении выше 1 : 1 получается ПЭ, с трудом подвергающийся экструзии, а при отношениях ниже 1 : 2 ПЭ становится низкомолекулярным.

Количество и природа алкилалюминия также влияют на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение. ПЭ высокой молекулярной массы получается, если в качестве компонента катализатора используется триэтилалюминий; средней молекулярной массы — если берется диэтилалюминийхлорид, и низкой молекулярной массы — если применяется этилалюминийдихлорид. Широкое молекулярно-массовое распределение получается при использовании диэтилалюминийхлорида.

При низком давлении по указанной технологической схеме получают и сополимеры этилена с пропиленом, содержащие 1—10% (мол.) второго компонента.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИПРОПИЛЕНА В РАСТВОРЕ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

Полипропилен получают полимеризацией пропилена в растворе (бензин и др.) непрерывным методом при давлении 1—3 МПа и температуре 70—90 °С в присутствии катализаторов Циглера — Натта по схеме:

$$n CH_2{=}CH \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$$

Пропилен, как и этилен, получают при термическом разложении смеси этана и пропана. Выделяют и очищают его так же, как и этилен. Пропилен — газ, конденсирующийся в жидкость при —47,7 °С и замерзающий при —185,2 °С. При температуре кипения его плотность 610 кг/м³. Содержание основного продукта должно быть не менее 99,9%. Пропилен транспортируется так же, как и этилен.

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

$Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$	35—45
$Al(C_2H_5)_3 - TiCl_3$	85—95
CrO_3 на $SiO_2 - Al_2O_3$	1—2

Катализаторы, придающие молекулам полимера определенное физическое строение, носят название стереоспецифических.

Соотношение компонентов в каталитической системе $Al(C_2H_5)_3 \cdot TiCl_3$ или $Al(C_2H_5)_2Cl \cdot TiCl_3$ оказывает существенное влияние как на скорость полимеризации пропилена, так и на его стереорегулярность. Наибольшая активность катализатора наблюдается при соотношении компонентов 2 : 1, а наибольшая стереоспецифичность — при соотношении 3 : 1 и более.

Треххлористый титан существует в нескольких кристаллических модификациях (α, β, γ, δ). Изотактический полимер получают в присутствии фиолетовой α-формы, способствующей образованию ПП с повышенной стереорегулярностью.

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

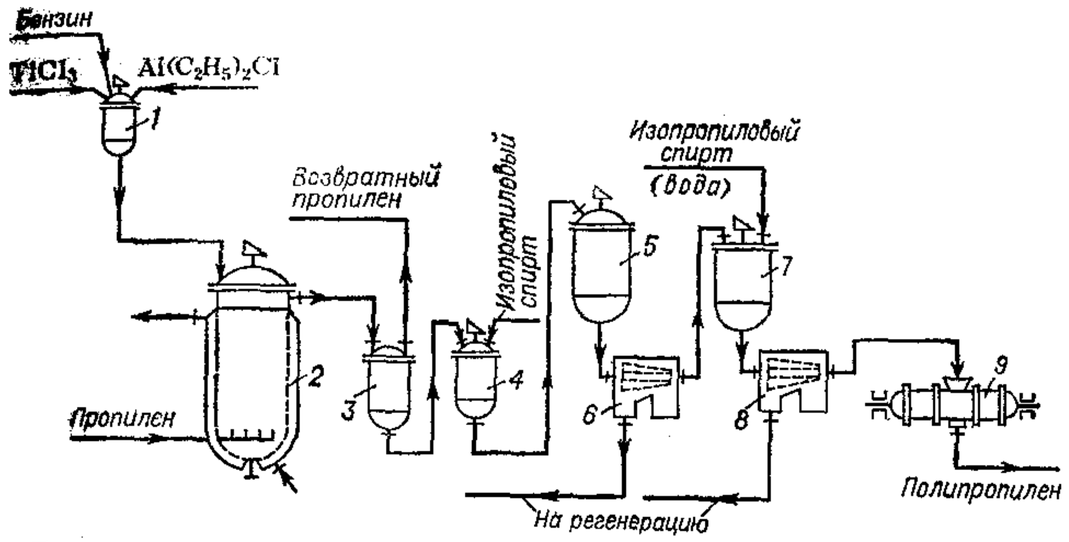


Рис. I.5. Схема производства полипропилена при низком давлении под влиянием треххлористого титана и диэтилалюминийхлорида:

1 — смеситель; *2* — реактор; *3* — газоотделитель; *4* — аппарат для разложения катализатора; *5* — сборник суспензии; *6*, *8* — центрифуги; *7* — аппарат для промывки; *9* — сушилка.

Тепловой эффект реакции полимеризации пропилена в 2,4 раза меньше теплового эффекта полимеризации этилена (см. стр. 13), поэтому не требуется отвода тепла с помощью испарения бензина, как это осуществляется в технологии производства ПЭ при низком давлении. В данном случае достаточен отвод тепла реакции через рубашку реактора.

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

Технологический непрерывный процесс производства ПП при низком давлении в «тяжелом» растворителе включает следующие основные стадии: приготовление катализатора, полимеризация пропилена, выделение, промывка и сушка порошка полимера (рис. I.5). По одному из вариантов полимеризацию пропилена

проводят в условиях, обеспечивающих выпадение из реакционной смеси полимера в виде порошка. В отличие от производства ПЭ на получение ПП большое влияние оказывает температура реакции. (При повышенной температуре образуется в основном мягкий каучукоподобный атактический полимер.)

Катализаторный комплекс $TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$ (соотношение 1 : 3) приготавливают в аппарате *1* путем смешения суспензии $TiCl_3$ и 5%-ного раствора $Al(C_2H_5)_2Cl$ в бензине и доведения его до определенной концентрации добавлением бензина и непрерывно подают в реактор *2*, в котором поддерживается температура 70—80 °С и давление 1 МПа. При нахождении реакционной смеси в реакторе в течение 6 ч конверсия пропилена достигает 98%. Ниже приведены соотношения компонентов в смеси, ч. (масс.):

Пропилен	1000
Катализатор	90
Бензин	2250

Реактор снабжен мешалкой и рубашкой для нагревания и охлаждения. Снизу в реактор подается пропилен в виде смеси свежего и возвратного газа, а образующаяся суспензия ПП в бензине вместе с непрореагировавшим пропиленом непрерывно передается в газоотделитель *3*. В газоотделителе при снижении давления пропилен выделяется из раствора в бензине и возвращается вновь в цикл, а суспензию разбавляют бензином до соотношения полимер: бензин = 1:10, переводят в аппарат *4* для разложения катализатора при 50—60 °С добавлением смеси изопропилового спирта с бензином (25 : 75) и собирают в сборнике суспензии *5*. В центрифуге *6* проводится отделение растворителя, а в аппарате *7* — промывка пасты полимера изопропиловым спиртом и водой при 40—50 °С. После фильтрования суспензии на центрифуге *8* паста полимера подается на сушку в вакуум-гребковую сушилку *9*. Сушка происходит при температуре 95 °С до влажности 0,1%. Сухой порошок ПП поступает в отделение окончательной обработки на стабилизацию и гранулирование.

Наиболее целесообразным является процесс получения ПП, содержащего наименьшее количество атактической части — менее 8% (с наибольшим содержанием изотактического полимера), которая должна быть отделена при промывке, так как заметно ухудшает физико-механические свойства ПП. Отмывка полимера от остатков катализатора в рассмотренном процессе производится смесями изопропилового спирта с бензином и изопропилового спирта с водой. Содержание золы в ПП должно быть менее 0,02% (масс.).

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

По одному наиболее современному процессу на 1 т производимого ПП требуется 1080 кг пропилена (98%-ной чистоты), 1,05 т пара, 10 м³ воды, 520 кВт·ч электроэнергии.

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

ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИОЛЕФИНОВ

Все полиолефины по технологическому процессу получают после сушки в виде порошков. Исключением является ПЭВД, который выпускается сразу в виде гранул. Но как порошок, так и первичные гранулы не являются продукцией, пригодной для изготовления изделий. Все они подвергаются окончательной обработке, состоящей в получении однородных крупных партий, смешении со стабилизаторами, красителями, пигментами и другими добавками, гранулировании и упаковке.

При воздействии кислорода воздуха, УФ-лучей, солнечного света и тепла (особенно в период изготовления изделий) происходит ухудшение физико-механических и диэлектрических свойств полиолефинов (особенно полипропилена). Такой процесс носит название старения. Для предотвращения или замедления старения в полиолефины вводят 0,05—2% специальных веществ — стабилизаторов. К ним относятся ароматические амины (фенил-β-нафтиламин, *N*,*N*′-дифенил-*п*-фенилендиамин и др.), замещенные фенолы (2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенол, 2,2′-диизоборнил-4-метилфенол, 2,2′-метиленбис-4-метил-6-*трет*-бутилфенол, 2,2′-тиобис-4-метил-6-*трет*-бутилфенол и др.), замещенные бензофеноны (2-гидрокси-4-метоксибензофенон, 2,2′-дигидрокси-4-метоксибензофенон), сажа и другие вещества.

Окрашивание полиолефинов является эффективным средством придания привлекательного вида изделиям. Для этой цели употребляют разнообразные красители и пигменты, вводимые в количестве 0,05—3%. Основное требование к ним — устойчивость во время переработки гранул и эксплуатации изделий.

Принципиальная схема окончательной обработки полиолефинов представлена на рис. I. 6.

Порошок или гранулы поступают в приемный бункер *1*, из которого подаются в смеситель или гомогенизатор *2* для получения больших однородных партий (до нескольких десятков тонн). Обычно гранулы ПЭ перемешивают в барабанном смесителе, а порошки — азотом, поступающим в нижнюю часть аппарата. Если ПЭ в гранулах не смешивают со стабилизаторами и красителями, то его транспортируют в бункер *3* готовой продукции и затем с помощью расфасовочной машины *4* затаривают в мешки или другую тару. Если полимер должен быть смешан со стабилизаторами

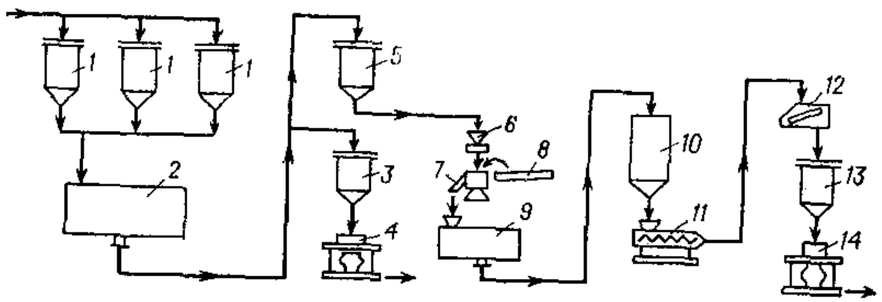


Рис. I. 6. Схема окончательной обработки полиолефинов:
1 — приемные бункеры; *2* — смеситель гранул или порошка; *3, 13* — товарные бункеры; *4, 14* — расфасовочные машины; *5* — бункер; *6* — весы; *7* — скоростной смеситель для приготовления «концентрата»; *8* — транспортер; *9* — смеситель «концентрата» с порошком (гранулами) полимера; *10* — промежуточный бункер; *11* — гранулятор; *12* — вибросито.

и другими компонентами, то его из смесителя *2* переводят в бункер *5*, взвешивают порциями на весах *6* и загружают в скоростной смеситель *7*. В него же вводят все добавочные компоненты ленточным или ячейковым транспортером *8*. В смесителе *7* готовят так называемый «концентрат», используемый для смешения с основной массой порошка (гранул) полимера в смесителе *9* в соответствии с рецептурой. Из смесителя массу выгружают в промежуточный бункер *10* и подают в гранулятор *11*. Горячие гранулы охлаждают водой, обезвоживают на вибрационном сите *12*, собирают в товарный бункер *13* и затем упаковывают в тару на расфасовочной машине *14*.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

При получении полиолефинов применяют горючие и взрывоопасные вещества: газы (этилен и пропилен), жидкости (α-бутилен, 4-метилпентен-1, бензин, изопропиловый спирт), различные перекиси (перекиси лауроила, *трет*-бутила и др.) и алюминийорганические соединения (триэтил- и триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид и др.) (табл. I. 1).

Все производства рассчитаны на работу при повышенном и высоком давлении (0,15—300 МПа) и нагревании компонентов от умеренных до высоких температур (50—280 °С). Получение полиолефинов относится к категории пожароопасных и взрывоопасных

ТАБЛИЦА I.1

Технические свойства мономеров и полиолефинов

Свойства	Этилен	Пропилен	α-Бутилен	4-Метилпентен-1	ПЭНД	ПП
Молекулярная масса	28,05	42,08	56,11	84,16	70 000—350 000	30 000—500 000
Температура, °С						
плавления	—169,2	—185,2	—185,3	—	125—130	160—170
кипения	—103,8	—47,7	—6,25	56,3	—	—
самовоспламенения	540	410	384	—	417	890
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	50	500	—	—	—	—
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	3—32	2,2—10,3	1,6—9,4	—	45 *	12,6 *

* Нижний предел взрываемости пыли, г/м³.

производств (категория А). Для создания безопасных условий труда предусматривают специальные мероприятия и проектные решения. При производстве ПЭВД в связи с опасностью взрыва этилена в реакторе (высокое давление и температура, возможность резкого выделения большого количества тепла) аппараты устанавливают в специальных закрытых кабинах, оборудуют их автоблокирующими устройствами, обеспечивающими сброс газа в атмосферу при давлении, превышающем норму, или предохранительными клапанами (мембранами). Управление процессом полностью автоматизировано, что обеспечивает постоянство технологических параметров процесса: температуры, давления, подачи этилена в реактор. При выгрузке горячего ПЭ опасны ожоги, взрывы и загорания, происходящие при прорыве этилена, поэтому предусматривается сигнализация, срабатывающая при его появлении.

При производстве ПЭ и ПП при низком давлении особую опасность представляют алюминийорганические соединения, воспламеняющиеся при соприкосновении с воздухом и взрывающиеся при контакте с водой и кислотами. Даже их растворы при попадании на кожу человека вызывают сильные ожоги. Поэтому все операции с металлорганическими соединениями проводят в среде бензина и в атмосфере сухого азота, очищенного от кислорода.

Растворители (бензин, изопропиловый спирт) также огне- и взрывоопасны. Безопасные условия труда обеспечиваются проведением всех стадий технологического процесса в атмосфере азота и дистанционным их управлением.

Накопление в помещениях пыли (порошков полиолефинов) и образование аэрозолей неизбежно приводит к появлению

статического электричества и возможности искрообразования, что может вызвать локальные и общие взрывы.

Все электрооборудование должно быть во взрывобезопасном исполнении; аппараты, трубопроводы и насосы заземляются. Производство оборудуется мощной (в том числе аварийной) вентиляцией, средствами пожаротушения и приборами газоанализа, оснащаются сигнализацией, оповещающей о любом нарушении режима работы (например, о прекращении снабжения паром, водой, воздухом для приборов КИП). Пневматическая транспортировка порошков производится в заземленных трубопроводах в атмосфере азота.

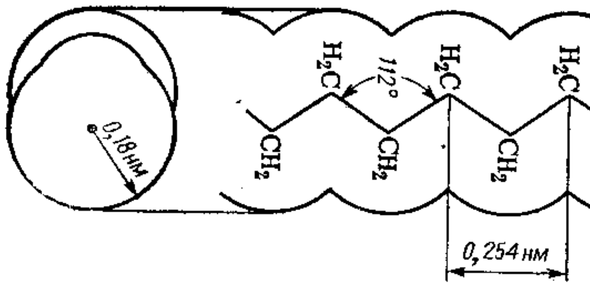


Рис. I.7. Структура молекулы полиэтилена.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Полиэтилен — термопластичный насыщенный полимерный углеводород, молекулы которого состоят из этиленовых звеньев $-CH_2-$ $-CH_2-$ и имеют конформацию плоского зигзага с периодом идентичности 0,254 нм (рис. I.7), соответствующим повторяющемуся расстоянию в углеродной цепи. Соседние молекулы находятся на расстоянии 0,43 нм друг от друга.

В зависимости от метода получения свойства ПЭ — непрозрачного в толстом слое полимера, без запаха и вкуса — заметно изменяются (табл. I.2), особенно это проявляется в плотности, температуре плавления, твердости, жесткости и прочности. Эти показатели возрастают в ряду: ПЭВД < ПЭНД < < ПЭСД. Основной причиной, вызывающей различия в свойствах ПЭ, является разветвленность макромолекул: чем больше разветвлений в цепи, тем выше эластичность и меньше кристалличность полимера. Разветвления затрудняют более плотную упаковку макромолекул и препятствуют достижению степени кристалличности 100%; наряду с кристаллической фазой всегда имеется аморфная, содержащая недостаточно упорядоченные участки макромолекул. Соотношение этих фаз зависит от способа получения ПЭ и условий его кристаллизации. Оно определяет и свойства полимера.

ПЭ не смачивается водой и другими полярными жидкостями. При комнатной температуре он не растворяется в органических растворителях. Лишь при повышении температуры (70 °С и выше) он сначала набухает, а затем растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Лучшими растворителями являются

ТАБЛИЦА I.2

Физико-механические свойства полиолефинов

Свойства	ПЭВД	ПЭСД	ПЭНД	ПП	СЭП	ПБ	ПМП
Молекулярная масса $M \cdot 10^{-4}$	1,9—4,8	4—7	7—35	8—20	10—30	20—30	5—6,5
Разветвленность, число CH_3-групп на 1000 атомов С	20—30	1,5—2,5	3—7	—	—	—	—
Плотность, кг/м³	918—935	960—970	945—955	890—910	930—945	910	830
Степень кристалличности, %	55—65	85—95	75—85	80—95	55—75	50—55	40—60
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,2—200	0,1—10	0,1—12	0,7—7,0	0,95—6,0	—	0,2—15
Разрушающее напряжение, МПа							
при растяжении	12—16	25—38	22—32	28—40	22—32	25—30	28—30
при изгибе	12—17	25—40	20—35	90—120	17—20	—	—
Относительное удлинение, %	150—600	200—800	400—800	150—600	600—900	300—360	5—20
Ударная вязкость, кДж/м²	Образец не ломается			80	Образец не ломается		8—12
Твердость по Бринеллю, МПа	15—25	55—65	45—60	60—65	40—50	—	90—110
Водопоглощение, %	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Температура размягчения по Вика, °С	—	—	—	145—150	—	113—115	160—180
Температура плавления, °С	105—115	130—135	125—130	160—170	120—125	124—126	235—240
Морозостойкость, °С	—70	—70	—70	—10÷—15	—70	—25	—
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · °С)	2,09—2,85	2,3—2,7	2,3—2,7	1,87—2,09	1,87—2,4	2,09	2,09—2,7
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · °С)	0,20—0,33	0,22—0,35	0,22—0,35	0,13—0,22	0,20—0,25	0,18—0,22	0,20—0,22
Коэффициент термического расширения от 0 до 100 °С, 1/°С							
линейный $\alpha \cdot 10^4$	2,2—5,5	—	2,5—4,0	0,7—1,1	—	—	1,2
объемный $\beta \cdot 10^4$	6,7—16,5	—	6,5—17	4,8—6,0	—	—	—
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,2—2,3	2,2—2,3	2,2—2,4	2,1—2,3	2,2—2,3	2,2—2,5	2,1—2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$2 \cdot 10^{-4}$— —$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$— —$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$— —$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$— —$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$— —$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$— —$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$— —$4 \cdot 10^{-4}$
Удельное электрическое сопротивление							
поверхностное, Ом	$4 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$	—	—	—	—
объемное, Ом · м	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{14}—10^{15}	10^{15}	10^{16}—10^{15}	10^{16}—10^{15}
Электрическая прочность, МВ/м	45—60	45—60	45—60	30—32	—	—	35

ксилол, декалин, тетралин. При охлаждении растворов ПЭ выпадает в виде порошка.

Масла, жиры, керосин и другие нефтяные углеводороды практически не действуют на ПЭ; полимер высокой плотности проявляет к ним большую стойкость, чем полимер низкой плотности.

ПЭ устойчив к действию водных растворов кислот, щелочей и солей, но при температурах выше 60 °С серная и азотная кислоты быстро его разрушают. Кратковременная обработка ПЭ окислителем (например, хромовой смесью) приводит к окислению поверхности и смачиванию ее водой, полярными жидкостями и клеями. В этом случае изделия из ПЭ можно склеивать. Без изменения полярности его поверхности ПЭ только сваривается с помощью горячего воздуха (азота).

Окисление ПЭ кислородом воздуха, под влиянием нагревания и воздействия солнечного света приводящее к ухудшению физико-механических и диэлектрических свойств, в значительной степени предотвращается введением стабилизаторов (см. стр. 25).

В виде пленок ПЭ проницаем для многих газов (H_2, O_2, CO_2, N_2, CO, CH_4, C_2H_6), но практически непроницаем для паров воды и полярных жидкостей. Проницаемость ПЭНП в 5—10 раз выше проницаемости ПЭВП.

Механические показатели ПЭ возрастают с увеличением плотности (степени кристалличности) и молекулярной массы (см. табл. I.2). В виде тонких пленок толщиной 40—100 мкм ПЭ (особенно полимер низкой плотности) обладает большой гибкостью и некоторой прозрачностью, а в виде листов приобретает большую жесткость и непрозрачность. ПЭ устойчив к ударным нагрузкам. Он эксплуатируется в пределах температур от —80 до 60 °С (ПЭНП) и до 100 °С (ПЭВП). Вязкость расплава ПЭНП выше, чем ПЭВП, поэтому он перерабатывается в изделия легче.

ПЭ обладает небольшой теплопроводностью и большим коэффициентом термического расширения (см. табл. I.2).

По электрическим свойствам ПЭ, как неполярный полимер, относится к высококачественным высокочастотным диэлектрикам. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь мало изменяются с изменением частоты электрического поля, температуры в пределах от —80 до 100 °С и влажности. Остатки катализатора в ПЭВП повышают тангенс угла диэлектрических потерь, особенно при изменении температуры, что приводит к некоторому ухудшению изоляционных свойств.

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

Ползучесть приводит к тому, что при конструировании изделий, подвергающихся длительному действию нагрузок, оперируют не разрушающим напряжением при растяжении, а пределом длительной прочности, который в несколько раз ниже и равен 2,5 МПа для ПЭНП и 0,5 МПа для ПЭВП.

Образование трещин в изделиях определяется действующими напряжениями, температурой и средой. Активно воздействуют на ПЭ растворы моющих средств и полярные жидкости. ПЭНП более устойчив к растрескиванию, чем ПЭВП.

Комплекс физико-механических, химических и диэлектрических свойств ПЭ позволяет широко применять его во многих отраслях промышленности (кабельной, радиотехнической, химической, легкой, медицине и др.). Ниже представлена структура потребления ПЭ, %:

Пленки и листы	60—70
Изоляция электрических проводов	5—9
Трубы и профилированные изделия	1—3
Изделия, полученные литьем под давлением	10—12
Изделия, полученные выдуванием	1—5
Экструзионные изделия	5—10
Прочие изделия	1—8

Изоляция электрических проводов. Высокие диэлектрические свойства полиэтилена и его смесей с полиизобутиленом, малая проницаемость для паров воды позволяют широко использовать его для изоляции электропроводов и изготовления кабелей, применяемых в различных средствах связи (телефонной, телеграфной), сигнальных устройствах, системах диспетчерского телеуправления, высокочастотных установках, для обмотки проводов двигателей, работающих в воде, а также для изоляции подводных и коаксиальных кабелей.

Кабель с изоляцией из полиэтилена имеет преимущества по сравнению с каучуковой изоляцией. Он легок, более гибок и обладает большей электрической прочностью. Провод, покрытый тонким слоем полиэтилена, может иметь верхний слой из пластифицированного поливинилхлорида, образующего хорошую механическую защиту от повреждений.

В производстве кабелей находит применение ПЭНП, сшитый небольшими количествами (1—3%) органических перекисей или облученный быстрыми электронами.

Пленки и листы. Пленки и листы могут быть изготовлены из ПЭ любой плотности. При получении тонких и эластичных пленок более широко применяется ПЭНП.

Пленки изготовляются двумя методами: экструзией расплавленного полимера через кольцевую щель с последующим раздувом или экструзией через плоскую щель с последующей вытяжкой. Они выпускаются толщиной 0,03—0,30 мм, шириной до 1400 мм (в некоторых случаях до 10 м) и длиной до 300 м.

Кроме тонких пленок из ПЭ изготовляют листы толщиной 1—6 мм и шириной до 1400 мм. Их применяют в качестве

футеровочного и электроизоляционного материала и перерабатывают в изделия технического и бытового назначения методом вакуумного формования.

Большая часть продукции из ПЭНП служит упаковочным материалом, конкурируя с другими пленками (целлофановой, поливинилхлоридной, поливинилиденхлоридной, поливинилфторидной, полиэтилентерефталатной, из поливинилового спирта и др.), меньшая используется для изготовления различных изделий (сумок, мешков, облицовки для ящиков, коробок и других видов тары).

Широко применяются пленки для упаковки замороженного мяса и птицы, при изготовлении аэростатов и баллонов для проведения метеорологических и других исследований верхних слоев атмосферы, защиты от коррозии магистральных нефте- и газопроводов. В сельском хозяйстве прозрачная пленка используется для замены стекла в теплицах и парниках. Черная пленка служит для покрытия почвы в целях задержания тепла при выращивании овощей, плодово-ягодных и бобовых культур, а также для выстилания силосных ям, дна водоемов и каналов. Все больше применяется полиэтиленовая пленка в качестве материала для крыш и стен при сооружении помещений для хранения урожая, сельскохозяйственных машин и другого оборудования.

Из полиэтиленовой пленки изготовляют предметы домашнего обихода: плащи, скатерти, гардины, салфетки, передники, косынки и т. п. Пленка может быть нанесена с одной стороны на различные материалы: бумагу, ткань, целлофан, металлическую фольгу.

Армированная полиэтиленовая пленка отличается большей прочностью, чем обычная пленка такой же толщины. Материал состоит из двух пленок, между которыми находятся армирующие нити из синтетических или природных волокон или редкая стеклянная ткань.

Из очень тонких армированных пленок изготовляют скатерти, а также пленки для теплиц; из более толстых пленок — мешки и упаковочный материал. Армированная пленка, упрочненная редкой стеклянной тканью, может быть применена для изготовления защитной одежды и использована в качестве обкладочного материала для различных емкостей.

На основе пленок из ПЭ могут быть изготовлены липкие (клеящие) пленки или ленты, пригодные для ремонта кабельных линий высокочастотной связи и для защиты стальных подземных трубопроводов от коррозии. Полиэтиленовые пленки и ленты с липким слоем содержат на одной стороне слой из низкомолекулярного полиизобутилена, иногда в смеси с бутилкаучуком. Выпускаются они толщиной 65—96 мкм, шириной 80—150 мм.

ПЭНП и ПЭВП применяют и для защиты металлических изделий от коррозии. Защитный слой наносится методами газопламенного и вихревого напыления.

Трубы. Из всех видов пластмасс ПЭ нашел наибольшее применение для изготовления методами экструзии и центробежного литья труб, характеризующихся легкостью, коррозионной стойкостью, незначительным сопротивлением движению жидкости, простотой монтажа, гибкостью, морозостойкостью, легкостью сварки.

Непрерывным методом выпускаются трубы любой длины с внутренним диаметром 6—300 мм при толщине стенок 1,5—10 мм. Полиэтиленовые трубы небольшого диаметра наматываются на барабаны. Литьем под давлением изготовляют арматуру к трубам, которая включает коленчатые трубы, согнутые под углами 45 и 90°, тройники, муфты, крестовины, патрубки. Трубы большого диаметра (до 1600 мм) с толщиной стенок до 25 мм получают методом центробежного литья.

Полиэтиленовые трубы вследствие их химической стойкости и эластичности применяются для транспортировки воды, растворов солей и щелочей, кислот, различных жидкостей и газов в химической промышленности, для сооружения внутренней и внешней водопроводной сети, в ирригационных системах и дождевальных установках.

Трубы из ПЭНП могут работать при температурах до 60 °С, а из ПЭВП — до 100 °С. Такие трубы не разрушаются при низких температурах (до —60 °С) и при замерзании воды; они не подвержены почвенной коррозии.

Формованные и литьевые изделия. Из полиэтиленовых листов, полученных экструзией или прессованием, можно изготовить различные изделия штампованием, изгибанием по шаблону или вакуумформованием. Крупногабаритные изделия (лодки, ванны, баки и т. п.) также могут быть изготовлены из порошка полиэтилена путем его спекания на нагретой форме. Отдельные части изделий могут быть сварены при помощи струи горячего воздуха, нагретого до 250 °С.

Формованием и сваркой можно изготовить вентили, колпаки, контейнеры, части вентиляторов и насосов для кислот, мешалки, фильтры, различные емкости, ведра и т. п.

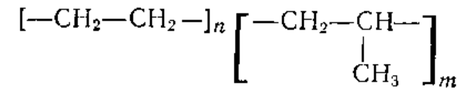
Одним из основных методов переработки ПЭ в изделия является метод литья под давлением. Большое распространение в фармацевтической и химической промышленности получили бутылки из полиэтилена объемом от 25 до 5000 мл, а также посуда, игрушки, электротехнические изделия, решетчатые корзины и ящики.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА

Этилен образует сополимеры с большинством ненасыщенных соединений в присутствии как радикальных, так и ионных инициаторов. Но в технике нашли применение лишь некоторые сополимеры, обеспечивающие получение материалов с определенным комплексом свойств более экономичными способами.

Сополимеры этилена с пропиленом. СЭП обладают повышенной устойчивостью к растрескиванию и большей эластичностью при более высокой механической прочности по сравнению с ПЭНП. Свойства их представлены в табл. I.2. Получают сополимеры

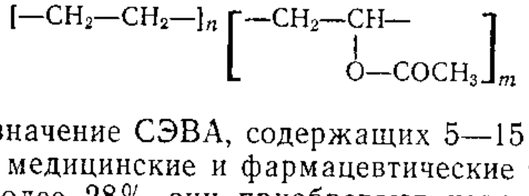
в условиях, аналогичных получению ПЭ при низком давлении. Строение сополимеров выражается формулой:



Технические сополимеры, содержащие 2—10% (мол.) пропилена, являются кристаллическими. С увеличением содержания пропилена более 30% образуются аморфные каучукоподобные продукты.

СЭП находят применение в кабельной промышленности и для изготовления изделий методами литья под давлением, экструзии и выдувания (бутыли, флаконы, канистры, трубы, покрытия по металлу и др.).

Сополимеры этилена с винилацетатом. СЭВА получают радикальной полимеризацией под давлением. Они содержат 10—60% ВА и являются бесцветными и прозрачными, нетоксичными, устойчивыми к старению и стабильными при переработке. По сравнению с ПЭНП сополимеры имеют более высокую прочность и эластичность, особенно при низких температурах. СЭВА хорошо растворяются в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах. Строение сополимеров выражается формулой:



Основное назначение СЭВА, содержащих 5—15% ВА, — пленки и листы, трубы, медицинские и фармацевтические товары. При содержании ВА более 28% они приобретают хорошую адгезию ко многим материалам, легко совмещаются с различными смолами, полимерами, натуральными и синтетическими каучуками, твердыми парафинами, пластификаторами (диоктилфталатом и др.). Хорошая совместимость СЭВА с канифолью и ее эфирами, природными и синтетическими политерпенами определила широкую область их применения в качестве клеев (как в виде расплава, так и в виде раствора) в полиграфической и обувной промышленности, для покрытия бумаги и картона, тканей.

Плотность СЭВА растет по мере увеличения содержания ВА. При 12%-ном содержании ВА плотность сополимеров достигает 930 кг/м^3, разрушающее напряжение при растяжении 17—18 МПа и относительное удлинение при разрыве 400—560%.

СЭВА, содержащие 45—60% ВА, являются каучукоподобными, мягкими и клейкими.

Сополимеры этилена с эфирами акриловой кислоты. В зависимости от условий получения и состава получают сополимеры, представляющие собой прозрачные продукты, перерабатываемые в изделия методами литья под давлением, экструзией и выдуванием. В них можно вводить наполнители (асбест, карбонат кальция, метасиликат кальция) в количествах до 30% без увеличения хрупкости.

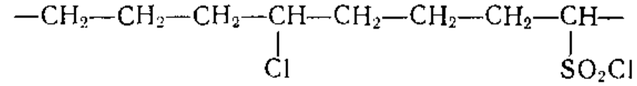
Сополимеры пригодны для изготовления игрушек, хозяйственно-бытовых изделий, упаковочных материалов, деталей приборов, щитов для реакторов, защищающих от проникновения нейтронов, и т. п.

Сополимеры этилена с ненасыщенными карбоновыми кислотами. Сополимеризацией этилена с акриловой, метакриловой, итаконовой, малеиновой или фумаровой кислотой, а также с моноэфирами двухосновных органических кислот при повышенном давлении (5—300 МПа) в реакторе с мешалкой при температурах 150—300 °С в присутствии инициаторов радикального типа получают сополимеры, содержащие до 50% второго компонента и обладающие рядом специфических свойств. Уже небольшое введение метакриловой кислоты (5—10%) или другого карбоксилсодержащего мономера в ПЭ придает ему прозрачность, повышенные стойкость к растрескиванию и прочность при растяжении по сравнению с ПЭНП, более высокую проницаемость к парам воды и кислороду. Нейтрализацией (полной или частичной) таких сополимеров гидроокисями и солями одно-, двух- и трехвалентных металлов удается приготовить сополимеры с улучшенными свойствами.

Сополимеры этилена с метакриловой кислотой (90 : 10) имеют разрушающее напряжение при растяжении 30—35 МПа, что значительно превышает аналогичный показатель для ПЭНП. Из них изготавливают пленки, трубы, волокна, различные изделия методами экструзии и литья под давлением, получают покрытия по бумаге, металлам и тканям.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Улучшение ряда свойств ПЭ достигается его модификацией. Так, повышение химической стойкости и эластичности происходит при хлорировании и сульфохлорировании (действие хлора и сернистого ангидрида) ПЭ. Образующиеся материалы по эластичности приближаются к каучукам. Сульфохлорированный ПЭ, содержащий в цепи заместители в виде атомов хлора и сульфохлоридных групп



приобретает также чрезвычайно высокую атмосферо- и озоностойкость. Сшивка его (вулканизация) с помощью органических (*п*-хинондиоксим) или неорганических (окислы металлов) веществ позволяет значительно увеличить механическую прочность и повысить рабочую температуру до 120 °С (кратковременно до 180—200 °С). Повышение эластичности и уменьшение растрескивания достигается совмещением ПЭНП с 35—50% высокомолекулярного полиизобутилена.

Химическая сшивка цепей ПЭ с помощью перекисей и облучения быстрыми электронами приводит к улучшению прочности при растяжении и изгибе и значительному повышению морозостойкости

(до —100 °С) и теплостойкости. Рабочая температура таких материалов составляет 150—200 °С.

Большая жесткость и прочность ПЭ достигается введением в него 10—30% минерального наполнителя (двуокись кремния, тальк, гипс, графит, короткое стеклянное волокно и др.). Введение специальных наполнителей (хлорированный парафин и окись сурьмы и др.) придает ПЭ самозатухаемость при выносе из огня.

Наполнение ПЭНП газом (углекислый газ, азот) приводит к получению легкого пенополиэтилена (в виде пленок, листов, плит и изделий) с плотностью 30—500 кг/м³, пригодного для изготовления электрической изоляции кабелей, звукоизоляционных плит, плавучих средств, уплотнительного материала.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Полипропилен (ПП) в отличие от ПЭ и сополимеров этилена является более легким, жестким и прозрачным полимером, обладающим блеском и высокими механическими свойствами (наилучшая среди термопластов прочность при изгибе) (см. табл. I. 2).

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

По водостойкости, а также стойкости к действию растворов кислот, щелочей и солей ПП подобен ПЭ. При отсутствии внешнего механического воздействия изделия из ПП сохраняют свою форму до 150 °С. Они устойчивы к кипящей воде и могут стерилизоваться при 120—135 °С. Физико-механические свойства его значительно выше, чем свойства ПЭ. По прочности при растяжении и теплостойкости он превосходит полиэтилен, полистирол и некоторые сорта поливинилхлорида. По другим механическим свойствам этот полимер близок к полистиролу и поливинилхлориду.

Диэлектрические свойства ПП подобны свойствам ПЭ (см. табл. I. 2), но в отличие от последнего он обладает двумя существенными недостатками: малой морозостойкостью и более легкой окисляемостью при действии высоких температур переработки в изделия, кислорода воздуха и солнечного света, вызывающей особое внимание к стабилизации полимера (например, антиоксидантами, содержащими замещенные фенолы в смеси с дилаурил-β, β′-тиодипропинатом и др.).

Морозостойкость ПП улучшают совмещением с небольшим количеством (10—15%) полибутадиенового каучука (температура хрупкости композиции снижается на 20—30 °С) и введением в макромолекулы звеньев этилена (до 15%).

Высокомолекулярный ПП пригоден для изготовления труб, пленки, электроизоляции, различных формованных и литьевых изделий, волокна. Легкое и прочное полипропиленовое волокно применяется при получении фильтровальных и технических тканей для химических и горно-обогатительных производств, ковров, которые легче и во много раз прочнее шерстяных, канатов. Пленки из ПП обладают более высокой механической прочностью, теплостойкостью и меньшей газо- и паропроницаемостью, чем пленки из ПЭ. Специальные пористые полипропиленовые пленки, имеющие ультрамикроскопические поры диаметром 0,1 мкм, легко пропускают воздух, пары воды и газы, но задерживают жидкости, бактерии, пыль.

Трубы. Технология изготовления труб из ПП, ПЭ и ПВХ аналогична. Наиболее пригодны полимеры с высокой и средней степенью кристалличности. Трубы методом экструзии выпускаются диаметром 25—105 мм. Они выдерживают более высокое давление и более высокие температуры, чем трубы из ПЭНП и ПЭВП.

По теплостойкости трубы из ПП также лучше труб из жесткого ПВХ и ацетобутиратцеллюлозы, но по морозостойкости полипропиленовые трубы значительно уступают полиэтиленовым.

Полипропиленовые трубопроводы применяются для подачи горячей воды, транспортировки агрессивных жидкостей, органических растворителей, минеральных масел и т. д.

Пленки и листы. Пленки и листы из ПП изготовляют экструзией с раздувом и экструзией с вытяжкой. Они могут быть неориентированными (разрушающее напряжение при растяжении 35—46 МПа) и ориентированными в одном и двух направлениях (разрушающее напряжение при растяжении 90—175 МПа).

Полипропиленовая пленка обладает высокой механической прочностью, стойкостью к истиранию, малой разнотолщинностью и повышенной устойчивостью к деформации в широких пределах изменения температуры и влажности. По прозрачности она не уступает целлофановой пленке, но имеет лучшие механические свойства (разрушающее напряжение при растяжении в продольном направлении достигает 35—40 МПа). Повышенная прочность позволяет изготовлять более тонкие пленки (толщиной 10—50 мкм) для упаковки товаров, а высокая термостойкость способствует расширению областей применения.

Проницаемость полипропиленовой пленки для газов, водяных и других паров меньше, чем полиэтиленовой (низкой плотности), и она может быть еще уменьшена покрытием из поливинилиденхлорида и других полимеров. Пленка из ПП применяется во многих областях, где используется пленка из ПЭ.

Изоляция электрических проводов. Хорошие диэлектрические свойства ПП и независимость их от влажности, а также легкость нанесения на электрический провод, обеспечили ему использование в качестве электроизоляционного материала, особенно в тех случаях, когда требуется повышенная термостойкость изоляции.

Формованные, прессованные и литьевые изделия. Пленки из ПП толщиной 0,2—0,3 мм, полученные экструзией или прессованием, обладают достаточной жесткостью для переработки их методом вытяжки. При изготовлении крупногабаритных, а также сложных по конфигурации изделий, применяют вакуумформование

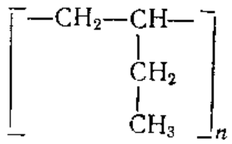
и получают посуду и емкости для химической, красильной и текстильной промышленности и для гальванопластики.

ПП пригоден для изготовления деталей автомобилей и мотоциклов, текстильных и стиральных машин, а также деталей холодильников, телефонов, пишущих и счетных машин, карнизов, ящиков, футляров, аккумуляторных баков, баков и аппаратов для крашения и беления, роторов центрифуг, корпусов центробежных насосов, турбинок турбобуров, бутылок и флаконов, игрушек, предметов домашнего обихода и т. п. Более жесткие изделия могут быть изготовлены из ПП, наполненного коротким стеклянным волокном. По жесткости такой материал превышает непластифицированный поливинилхлорид (винипласт), полиформальдегид, полиамиды и ненаполненный полипропилен.

Сополимеры пропилена с этиленом, содержащие небольшое количество этилена (1—20%), обладают свойствами ПП, но имеют повышенную стойкость к ударным нагрузкам (их температура хрупкости от —15 до —40 °С), улучшенную способность к переработке всеми методами из-за хороших реологических свойств и пониженные механические напряжения в изделиях, даже при высокой молекулярной массе. При этом теплостойкость и жесткость сополимеров близка к аналогичным показателям ПП. Благодаря этим свойствам сополимеры пригодны для изготовления деталей автомобилей, телевизоров и радиоприемников, изоляции проводов и кабелей, в качестве упаковочного материала и т. п.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДРУГИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

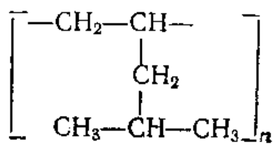
Поли-α-бутилен. Поли-α-бутилен (ПБ), строение которого выражается формулой



кристаллический полимер, медленно кристаллизующийся в первые 7—10 сут после расплавления и изготовления изделий. При этом изменяется его плотность от 880 до 910 кг/м³, повышается твердость и прочность при растяжении (см. табл. I.2). По сравнению с другими полиолефинами этот полимер обладает значительно меньшей склонностью к образованию трещин под действием напряжений и меньшей ползучестью.

ПБ пригоден для изготовления труб, пленок и получения антикоррозионных покрытий. Его перерабатывают в изделия методами литья под давлением и экструзии.

Поли-4-метилпентен-1. Поли-4-метилпентен-1 (ПМП), получаемый из 4-метилпентена-1 (т. кип. 56,3—56,9 °С), имеет строение:



Плотность его (830 кг/м³) ниже плотности других термопластов, выпускаемых промышленностью (см. табл. I.2), а прозрачность соответствует прозрачности органического стекла из полиметилметакрилата, жесткость же превышает жесткость ПЭНП при 20 °С. Модуль упругости при 20 °С достигает значения модуля упругости ПП при 100 °С. ПМП эксплуатируется при более высоких температурах, чем ПЭ и ПП. Стойкость к ударным нагрузкам ниже, чем у ПЭ и ПП, но выше, чем у полиметилметакрилата и полистирола. По химической стойкости полимер близок к ПЭ, а по диэлектрическим свойствам превосходит полиолефины и пластифицированный поливинилхлорид. Перерабатывается стабилизированный ПМП методами литья под давлением, экструзии и прессования.

Благодаря легкости, прозрачности и теплостойкости ПМП используется для изготовления прозрачных деталей и смотровых стекол, медицинского и лабораторного оборудования, пленок для упаковки пищевых и фармацевтических продуктов, электрической изоляции кабелей, плат для печатных схем, осветительной арматуры, стерилизуемых труб в пищевой промышленности и т. п.

Глава II

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТМАСС

Полистирольные пластмассы включают разнообразные материалы — полимеры, сополимеры и привитые сополимеры, получаемые реакциями радикальной полимеризации и сополимеризации. Широкое применение нашли полистирол (ПС), ударопрочный полистирол (УПС), АБС-сополимеры и различные сополимеры стирола, особенно с акрилонитрилом и метилметакрилатом. Мировое производство их в 1975 г. составило 5 млн. т. В связи с дешевизной стирола, бутадиена и акрилонитрила, удовлетворительными физико-механическими свойствами и разнообразием технического использования получаемых высокомолекулярных соединений полистирольные пластмассы по объему производства занимают третье место, после полиолефинов и поливинилхлоридных пластмасс. Промышленное производство полистирольных пластмасс осуществлено в массе (в блоке) по непрерывной схеме, в эмульсии — по периодической и по непрерывной схемам, в суспензии — периодическим методом.

Производство ПС, УПС и АБС-сополимеров в массе осуществляется в агрегатах единичной мощности 25—30 тыс. т/год, вспенивающегося ПС — в агрегатах мощностью 15 тыс. т/год, полимеров и сополимеров стирола — суспензионным методом в агрегатах мощностью 25 тыс. т/год и АБС-сополимеров — эмульсионным методом в агрегатах мощностью 20—25 тыс. т/год.

К 1980 г. в нашей стране будет производиться более 80% полистирольных пластмасс наиболее экономичным методом в массе. Высокие технико-экономические показатели имеет производство ПС в массе по методу неполной конверсии мономера, обеспечивающему достаточно быструю скорость процесса в нескольких последовательно соединенных реакторах до конверсии 80—90% с отгонкой непрореагировавшего стирола и возвратом его после ректификации. Основными преимуществами этого метода являются возможность создания непрерывных, высокомеханизированных и автоматизированных промышленных агрегатов крупной единичной мощности и отсутствие химически загрязненных сточных вод. Недостатком этого способа является сложность перехода с выпуска одной марки ПС на выпуск другой марки и вследствие этого узость марочного ассортимента.

Суспензионный метод применяется для получения различных малотоннажных марок ПС и сополимеров стирола. Недостатками его являются невысокая степень механизации и автоматизации, многостадийность технологического процесса, наличие сточных вод.

Эмульсионный метод полимеризации применяется в основном при производстве АБС-сополимеров. Характеризуется многостадийностью и наличием сточных вод. По технико-экономическим показателям он уступает блочному и суспензионному методам.

Структура производства полистирольных пластмасс в 1975 г. в нашей стране характеризуется следующими данными, %:

ПС общего назначения и УПС	63
АБС-сополимеры	9
ПС для вспенивания	24
Прочие полимеры и сополимеры стирола	4

АБС-сополимеры, обладающие более ценными свойствами, чем ПС и УПС, получают быстрое развитие. Все возрастающее потребление находит пенополистирол (ППС) в качестве тепло- и звукоизоляционного материала.

Структура потребления полистирольных пластмасс в 1975 г. представлена ниже, %:

ПС общего назначения и УПС

Машиностроение	44
Предметы домашнего обихода и игрушки	29
Упаковка	6
Мебель	5
Прочие изделия	16

ПС для вспенивания

Строительство	56
Домашние и промышленные холодильники	18
Упаковка	8
Прочие изделия	18

Наибольший экономический эффект от использования полистирольных пластмасс достигается в радиотехнике, автомобилестроении, судостроении, радиотехнике, в производстве мебели и товаров народного потребления.

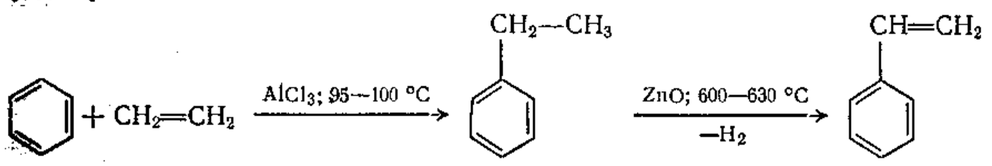
Ассортимент полистирольных пластмасс в ближайшие годы возрастет за счет выпуска модифицированных материалов: армированных, наполненных, негорючих, металлизированных и совмещенных с другими полимерами. Все полистирольные пластмассы легко окрашиваются в любые цвета, некоторые из них отличаются хорошими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

Переработка полистирольных пластмасс в изделия легко осуществляется современными высокопроизводительными методами — литьем под давлением, экструзией, вакуум- и пневмоформованием.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИСТИРОЛА И УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА В МАССЕ

Полистирол и ударопрочный полистирол получают полимеризацией стирола в массе непрерывными методами в аппаратах колонного типа (с полной конверсией) и в батареях реакторов (с неполной конверсией). Периодические методы не нашли применения.

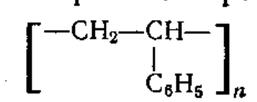
Стирол, являющийся основным мономером для синтеза полистирольных пластмасс, получают каталитическим дегидрированием этилбензола, в свою очередь приготовляемого из бензола и этилена:



После тщательной очистки вакуумной ректификацией стирол (чистота не менее 99%) кипит при 145,2 °С, замерзает при —30,6 °С, имеет при 25 °С плотность 904,5 кг/м³, вязкость 0,73 МПа·с и показатель преломления $n_D^{20} = 1{,}5468$.

При хранении в стирол для предотвращения полимеризации добавляют ингибиторы (гидрохинон или *п-трет*-бутилпирокатехин), для удаления которых стирол перед употреблением последовательно промывают 5%-ной водной щелочью и водой, а затем после сушки перегоняют.

Полимеризация стирола в массе происходит как при нагревании (термическим путем), так и в присутствии инициаторов радикального типа. Скорость термической полимеризации при температуре ниже 70 °С очень мала и для полного завершения процесса требуется длительное время. При 100 °С она несколько превышает 2%/ч, но при 150 °С реакция проходит быстро (в течение нескольких часов). Образующийся полимер имеет среднюю молекулярную массу 80 000—100 000 и его строение выражается формулой:



Введение инициаторов значительно ускоряет процесс, но одновременно приводит к уменьшению молекулярной массы ПС и понижению его физико-механических свойств, особенно стойкости к ударным нагрузкам. Поэтому в технике производство ПС в массе

(так называемого блочного ПС) осуществляется без применения инициаторов.

При проведении полимеризации стирола скорость реакции становится очень малой после того, как она завершится приблизительно на 90% (рис. II.1) и получение 100%-ного выхода практически невозможно. В связи с этим по одному из методов получение ПС не доводят до полной конверсии, а прекращают его раньше. Непрореагировавший стирол удаляют из расплавленного полимера в вакууме. Присутствие стирола в полимере недопустимо из-за его токсичности.

Растворение в стироле полибутадиенового или более редко стирол-бутадиенового каучука в количестве 3—10% и термическая прививка стирола на каучук приводит к получению ПС, обладающего повышенной стойкостью к удару — ударопрочного полистирола.

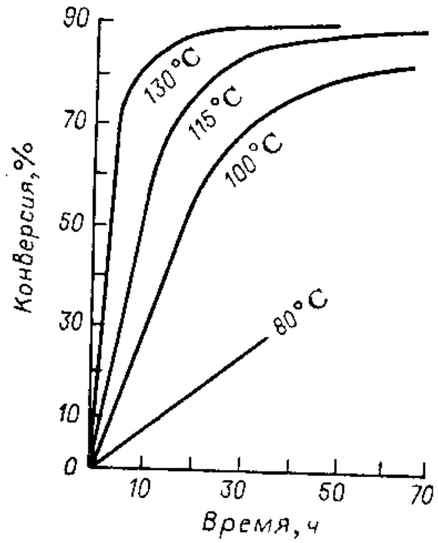


Рис. II.1. Зависимость конверсии стирола от времени термической полимеризации в массе в атмосфере воздуха.

Технологический процесс производства блочного и ударопрочного ПС непрерывным методом в аппаратах колонного типа состоит из следующих основных стадий: предварительная полимеризация (форполимеризация) стирола (или стирола с растворенным каучуком), окончательная полимеризация, гранулирование ПС и УПС (рис. II.2).

Стирол (или раствор каучука в стироле) из напорного бака непрерывно подается в реакторы предварительной полимеризации *1*, в которых с помощью горячей воды через рубашку и змеевик поддерживается температура 80—100 °С в зависимости от марки выпускаемого полимера. Процесс проводят в атмосфере азота (кислород замедляет реакцию) при перемешивании мешалкой с частотой вращения 50—60 об/мин. При конверсии 28—32% раствор ПС в стироле (по консистенции — сироп) непрерывно сливают в верхнюю часть аппарата колонного типа (полимеризатор) *3*. Время полимеризации 20—35 ч.

Раствор полибутадиенового каучука в стироле готовят путем растворения при перемешивании и нагревании до 60—80 °С кубических кусков каучука с размерами 10—20 мм. В него вводят антиоксидант 2,6-ди-*трет*-бутилфенол (около 0,5%) и для повышения формуемости смазочное вещество (парафин, бутилстеарат или их смесь) в количестве 1—5%.

В полимеризаторе *3*, состоящем из цилиндрических секций (царг), снабженных самостоятельными системами обогрева, происходит дальнейшая полимеризация стирола.

Пары стирола, выделяющиеся из полимеризатора, охлаждаются в обратном холодильнике *2* и возвращаются вновь в полимеризатор. Температура в секциях, повышающаяся сверху вниз, должна обеспечить полное завершение процесса за 18—30 ч (содержание остаточного мономера на выходе из полимеризатора 0,8—1,2%). Чем быстрее повышается температура, тем выше скорость процесса (больше производительность полимеризатора), но ниже молекулярная масса получаемого ПС и хуже его физико-механические свойства. Один из режимов работы полимеризатора представлен ниже:

Номер секции	*I*	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*
Температура, °С	100—110	145—150	160—165	215—220	225—230	230—235

Обогрев секций осуществляется дитолилметаном, динилом, представляющим собой эвтектическую смесь дифенила (26,5%) и дифенилоксида (73,5%), перегретой водой (верхних секций) и насыщенным паром давлением до 3 МПа (нижних секций). Возможно применение и индукционного обогрева.

Расплавленный ПС из конической части колонны при температуре 235 °С с помощью экструдера *4*, снабженного вакуум-отсосом, непрерывно выгружается в виде лент или прутков, которые охлаждаются водой в ванне *5* и дробятся на куски размером не более 8—15 мм с помощью дробилки *6*. Отсос паров стирола из расплавленного ПС в экструдере обеспечивает снижение остаточного содержания стирола в полимере до 0,2—0,3%.

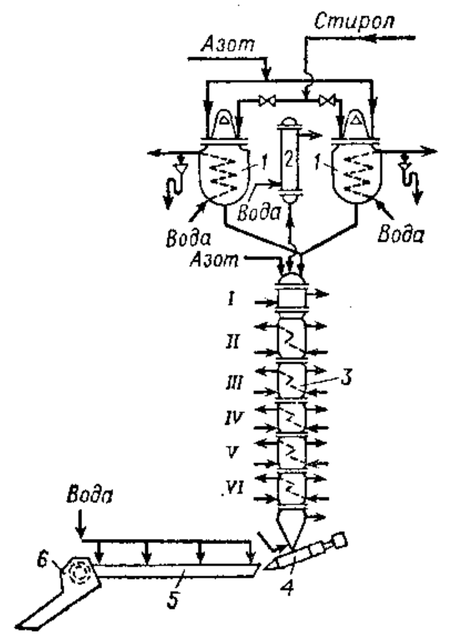


Рис. II.2. Схема производства блочного и ударопрочного полистирола непрерывным методом в аппарате колонного типа:

1 — реакторы предварительной полимеризации; *2* — холодильник; *3* — полимеризатор (аппарат колонного типа); *4* — экструдер; *5* — ванна; *6* — дробилка.

Блочный и ударопрочный ПС выпускают в виде бесцветных и окрашенных гранул. Окрашивание и введение специальных добавок (смазочных веществ, пластификаторов и др.) проводится на специальных установках, подобных уже описанной в разделе «Окончательная обработка полиолефинов» (стр. 26).

Полимеризатор, являющийся аппаратом «идеального вытеснения», состоит из 6—9 цилиндрических секций, нижнего конуса и крышки. Все секции и конус нагреваются до разных температур и снабжены отдельными рубашками и змеевиками. Полимеризатор и змеевики выполнены из нержавеющей стали; диаметр секций 1000—1600 мм, а высота аппарата 11 м.

Управление работой полимеризационного агрегата (см. рис. II.2) полностью автоматизировано. Системы регулирования поддерживают заданную температуру реакционной массы в реакторах предварительной полимеризации и в каждой секции, определенную подачу стирола в реакторы *1*, заданный уровень реакционной смеси в них и определенный отбор расплавленного ПС из полимеризатора *3*. Установлен контроль всех параметров процесса и введено дистанционное управление исполняющими механизмами. Система световой сигнализации оповещает о достижении и изменении значений параметров процесса.

Особенностями полимеризации стирола в массе являются: 1) необходимость отвода тепла реакции от вязкой (при 200 °С 10^6—10^7 МПа·с), малотеплопроводной реакционной массы; 2) резкое снижение скорости в конце процесса, что приводит к увеличению его продолжительности и вызывает необходимость резкого повышения температуры реакции; 3) содержание в конечном продукте небольших количеств непрореагировавшего стирола, что требует создания условий для его удаления; 4) широкое молекулярно-массовое распределение ($\bar{M}_w : \bar{M}_n = 3 \div 5$), возникающее из-за проведения полимеризации стирола в большом интервале температур (80—235 °С).

Указанный метод производства блочного и ударопрочного ПС является непрерывным и полностью автоматизированным, позволяющим получать различные марки стандартного, хорошо перерабатывающегося в изделия продукта, и мало загрязняющим окружающую среду из-за отсутствия токсичных сточных вод и небольшого объема газовых выбросов. К недостаткам его относятся длительность процесса, сравнительно небольшая производительность полимеризатора (до 5000 т/год) вследствие ограничений, накладываемых вязкостью среды и сложностью отвода тепла реакции, содержание остаточного стирола в полимере.

Более перспективным и новым методом полимеризации стирола в массе является метод «неполной конверсии», по которому процесс доводят до 90—97% в батарее реакторов, а непрореагировавший стирол отгоняют в специальной вакуумной камере и после очистки возвращают вновь в цикл. По этому методу можно проводить полимеризацию стирола в присутствии небольших количеств растворителя (5—10%), который снижает вязкость расплава, испаряясь, уносит часть теплоты реакции и полностью удаляется в конце процесса вместе с непрореагировавшим стиролом.

Технологический процесс производства блочного и ударопрочного ПС непрерывным методом в батарее реакторов состоит из следующих основных стадий: последовательная полимеризация стирола (или раствора каучука в стироле) в батарее реакторов, отгонка непрореагировавшего стирола, гранулирование ПС и УПС (рис. II.3).

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

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

Реакторы работают под некоторым разрежением, обеспечивающим съем тепла реакции в результате испарения стирола. Сконденсированный стирол возвращается вновь в реакторы. В вакуумной камере *5* при остаточном давлении 0,7—5 кПа и температуре

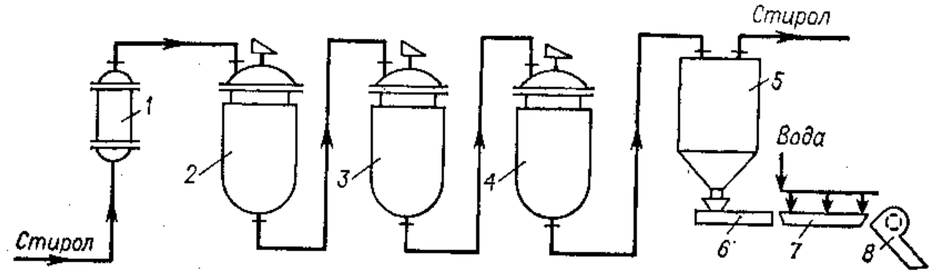


Рис. II.3. Схема производства блочного и ударопрочного полистирола непрерывным методом в батарее реакторов:
1 — теплообменник; *2*, *3*, *4* — реакторы; *5* — вакуумная камера; *6* — экструдер; *7* — ванна; *8* — дробилка.

190—200 °С удаляется непрореагировавший стирол, который после конденсации в холодильнике собирается в сборник. Ректифицированный стирол возвращается в цикл (смешивается со свежим стиролом).

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

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

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИСТИРОЛА И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА В СУСПЕНЗИИ

Суспензионный метод получения ПС и сополимеров стирола, включающий проведение реакции в водной фазе при умеренных температурах, в отличие от блочного характеризуется большей легкостью отвода тепла полимеризации и широко применяется

в промышленности. Образование полимера происходит в каплях мономера (в дисперсной фазе), суспендированного в воде (дисперсионной среде), диаметром 0,2—5 мм, не сливающихся друг с другом вследствие их поверхностной стабилизации с помощью определенных органических или неорганических веществ, добавляемых в количестве 0,1—5% от массы воды.

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

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

Инициаторами полимеризации являются перекиси (бензоила, ацетилбензоила и др.) и азосоединения (динитрил азобисизомасляной кислоты и т. п.), растворимые в стироле и нерастворимые в воде. Их вводят в количестве 0,1—1% к массе мономера.

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

Механизм полимеризации мономера или смеси мономеров в суспензии аналогичен процессу в массе (в блоке), поскольку он протекает в каплях — маленьких блоках.

Технологический процесс производства ПС и сополимеров стирола в суспензии периодическим методом в реакторах с мешалкой состоит из следующих основных стадий: подготовка мономерной и водной фаз, смешение компонентов и полимеризация стирола или смеси стирола с другими мономерами, отделение и промывка гранул, сушка гранул и окончательная обработка ПС или сополимеров стирола (рис. II.4).

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

В реактор *2* загружают водную фазу, а затем при перемешивании вводят мономерную фазу. Степень заполнения реактора 85—90%. Полимеризацию проводят в зависимости от получаемого продукта при 50—130 °С в течение 9—12 ч. Ниже представлена типичная рецептура суспензионной (I) и эмульсионной (II) полимеризации мономеров, ч. (масс.):

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

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

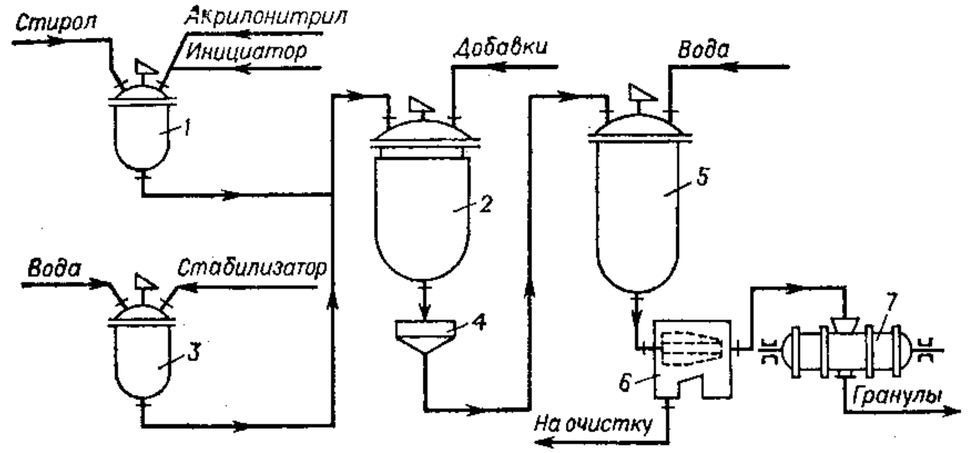


Рис. II.4. Схема производства суспензионного полистирола и сополимеров стирола периодическим методом в реакторе с мешалкой:

1 — аппарат для приготовления мономерной фазы; *2* — реактор; *3* — аппарат для приготовления водной фазы; *4* — сито; *5* — промежуточный сборник; *6* — центрифуга; *7* — сушилка.

Сушилки представляют собой вращающиеся барабаны или камеры с вибрационными конвейерами и встречным потоком теплого воздуха.

Гранулы подвергаются затем окраске на специальных установках, подобных уже описанной в разделе «Окончательная обработка полиолефинов» (см. стр. 26).

Суспензионный метод получения полимеров и сополимеров стирола в присутствии инициаторов обеспечивает более низкое содержание свободного стирола в готовом продукте (0,1—0,5%) и позволяет получать широкий ассортимент материалов. Недостатки этого метода: периодичность и многостадийность процесса, меньшая производительность по сравнению с блочным методом, наличие сточных вод и необходимость их очистки.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ВСПЕНИВАНИЯ БЛОЧНО-СУСПЕНЗИОННЫМ МЕТОДОМ

Значительное количество ПС используется для изготовления пенополистирола (стиропора), обладающего низкой плотностью и пригодного для изготовления разнообразных технических изделий.

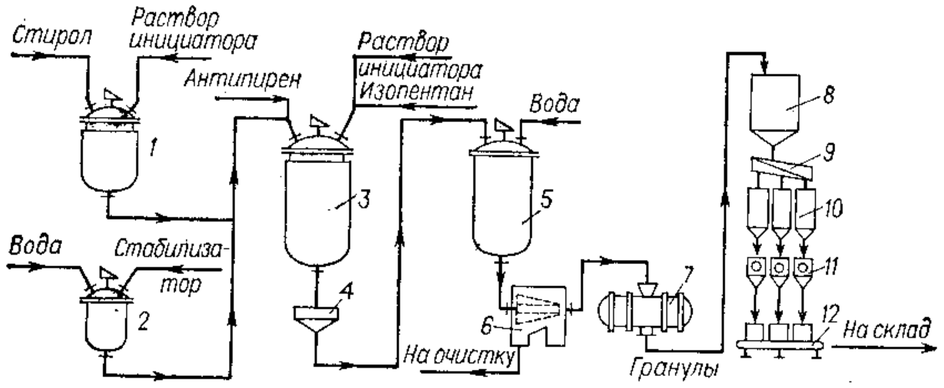


Рис. II.5. Схема производства полистирола для вспенивания блочно-суспензионным методом:

1 — реактор предварительной полимеризации; *2* — аппарат для приготовления водной фазы; *3* — автоклав; *4* — сито; *5* — промежуточный сборник; *6* — центрифуга; *7* — сушилка; *8*, *10* — бункеры; *9* — сито для рассева; *11* — автоматические весовые дозаторы; *12* — ленточный транспортер

ПС для вспенивания получают периодическим блочно-суспензионным методом, включающим следующие основные стадии: предварительная полимеризация стирола в массе, окончательная полимеризация форполимера в суспензии, отделение и промывка гранул, их сушка и рассев (рис. II.5).

В реактор *1* загружают стирол и предварительно приготовленный раствор инициатора (перекиси бензоила) в стироле и проводят его предварительную полимеризацию при 80—85 °С в течение 6—9 ч до конверсии 30—42%. Затем форполимер сливают в автоклав *3*, в который предварительно загружен водный раствор стабилизатора (0,1—1%-ный раствор сополимера винилового спирта и винилацетата) из аппарата *2* и диспергируют в водной фазе при перемешивании. Затем суспензию нагревают при 90 °С в течение 7—9 ч под давлением до 0,8 МПа до получения твердых гранул.

В автоклав также вводят новую порцию инициатора, растворенного в стироле, и изопентан (или изопентановую фракцию), служащий при дальнейшей переработке гранул газообразователем. Во время окончательной полимеризации изопентан растворяется в гранулах ПС. В случае получения гранул самозатухающего ПС в форполимер перед его загрузкой в автоклав добавляют антипирен — раствор тетрабром-*п*-ксилола в стироле.

Полученную суспензию сливают через сито *4* в промежуточный сборник *5* и после разбавления водой направляют на фильтрование. В центрифуге *6* отделяют и промывают гранулы водой, а затем с влажностью до 12% направляют в сушилку *8*, где сушат теплым воздухом при 40 °С до остаточной влажности около 1%. Высушенные гранулы поступают в бункер *8*, а затем на рассев (разделение по размерам на три фракции) с помощью сита *9* и упаковку в тару из бункеров *10* с помощью автоматических весовых дозаторов *11*. Герметично затаренные гранулы ленточным транспортером *12* передаются на склад готовой продукции.

ПС для вспенивания выпускают в виде бесцветных гранул шаровидной формы диаметром 0,2—2,5 мм, содержащих 3—5% вспенивающего агента, с кажущейся плотностью 40—100 кг/м³. Средняя молекулярная масса ПС 30 000—50 000.

ПРОИЗВОДСТВО УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА БЛОЧНО-СУСПЕНЗИОННЫМ МЕТОДОМ

УПС получают двумя методами: непрерывным блочным (см. стр. 41) и периодическим блочно-суспензионным. Последний метод обладает всеми достоинствами, присущими получению полимеров в суспензии. Сущность метода заключается в проведении полимеризации в две стадии: сначала получают форполимер (продукт предварительной полимеризации раствора каучука в стироле в блоке до конверсии 25—40%), а затем форполимер диспергируют в воде и проводят окончательную полимеризацию в суспензии. Процесс полимеризации стирола в присутствии полибутадиенового каучука характеризуется получением привитого сополимера по следующим основным реакциям.

1. Образование активных центров прививки:

Отрыв атома водорода в α-положении к двойной связи каучука фенильным или бензоатным радикалом, образовавшимся из инициатора (перекиси бензоила); при этом возникает радикал в цепи каучука

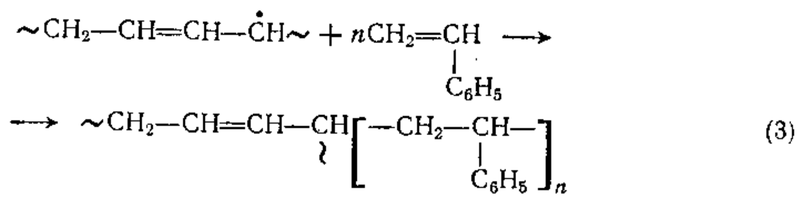
$$\sim CH_2—CH=CH—CH_2\sim + \dot{R} \xrightarrow[-RH]{} \sim CH_2—\dot{C}H=CH—CH\sim \qquad (1)$$

Присоединение радикала инициатора к двойной связи каучука и образование нового радикала

$$\sim CH_2—CH=CH—CH_2\sim + \dot{R} \longrightarrow \sim CH_2—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—\dot{C}H—CH_2\sim \qquad (2)$$

Реакция (1) является основной при получении УПС.

2. Прививка стирола к цепи каучука:



(3)

Наряду с реакцией привитой сополимеризации, начинающейся с самого начала процесса, протекают реакции гомополимеризации стирола и образования нерастворимой части привитого сополимера (гель-фракции) после 60—70%-ной общей конверсии. Гель-фракция составляет 14—20% от привитого сополимера.

Технологическая схема производства УПС подобна схеме производства ПС для вспенивания блочно-суспензионным методом (см. рис. II.5) и включает следующие основные стадии: предварительная полимеризация раствора каучука в стироле в массе, окончательная полимеризация форполимера в суспензии, отделение и промывка гранул, сушка гранул и окончательное гранулирование УПС.

В реакторе предварительной полимеризации получают форполимер в течение 4—6 ч при 90 °С в присутствии перекиси бензоила, который затем диспергируют в воде, содержащей свежеприготовленный диспергатор (фосфат кальция) из хлорида кальция и тринатрийфосфата. Окончательную полимеризацию проводят при постепенном повышении температуры от 90 до 130 °С в течение 8—9 ч. Гранулы отделяют и промывают водой на центрифуге, а затем с влажностью 1,5—2% направляют на сушку. С остаточной влажностью 0,1—0,2% их подвергают специальной обработке — окраске и гранулированию.

УПС, получаемый блочно-суспензионным методом, является трехфазной системой, содержащей равномерно распределенный привитой сополимер — каучук с привитым стиролом (частицы размером 1—5 мкм) и структурированный привитой сополимер (гель-фракция) в полистироле. Он имеет низкое содержание свободного стирола (не более 0,1%), хорошие литьевые и экструзионные свойства.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИСТИРОЛА В ЭМУЛЬСИИ

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

Эмульгаторами являются поверхностно-активные вещества: натриевые или калиевые соли жирных кислот (стеариновой, олеиновой и др.), соли алифатических и ароматических сульфокислот

(лаурилсульфат, дибутилнафталинсульфат, додецилбензолсульфат натрия и др.). Природа и количество эмульгатора (0,1—3%) оказывают существенное влияние на полимеризацию в эмульсии. В частности, с увеличением содержания эмульгатора возрастает скорость процесса (она в 2—3 раза выше, чем при полимеризации в массе и в суспензии), снижается молекулярная масса полимера (но выше молекулярной массы блочного и суспензионного ПС) и уменьшаются размеры частиц полимера (до 0,1—5 мкм).

Инициаторы процесса — водорастворимые перекиси и гидроперекиси (перекись водорода, персульфаты аммония, натрия и калия). Для снижения температуры реакции с 50—90 до 15—20 °С

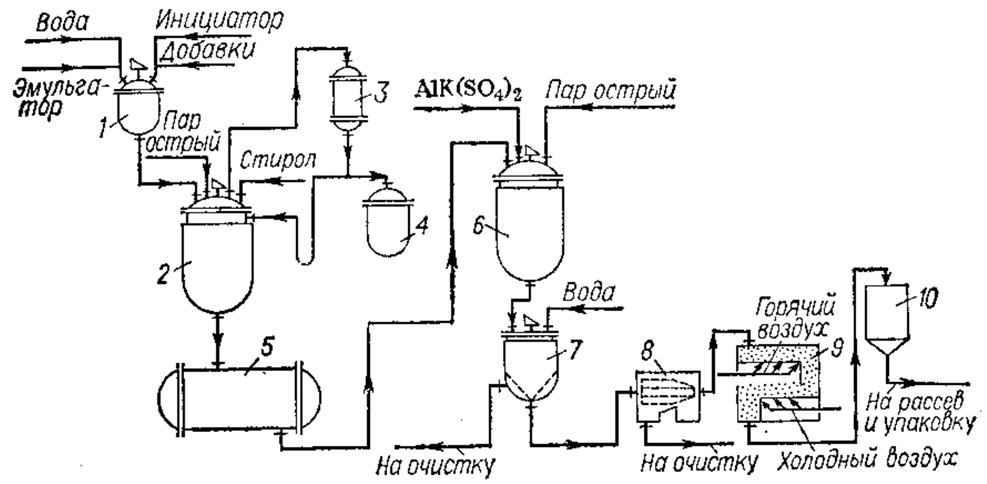


Рис. II.6. Схема производства полистирола в эмульсии периодическим методом:

1 — аппарат для приготовления водной фазы; *2* — реактор; *3* — холодильник; *4* — приемник; *5* — сборник латекса; *6* — осадитель; *7* — промыватель; *8* — центрифуга; *9* — сушилка; *10* — бункер.

добавляют ускорители распада инициаторов: сульфат железа(II), бикарбонат, бисульфит и тиосульфат натрия, аскорбиновую кислоту и др. Инициирующие системы, содержащие перекиси (окислители) и ускорители (восстановители), носят название окислительно-восстановительных.

Регуляторами молекулярной массы полимеров являются такие переносчики цепи, как додецилмеркаптан, диизопропилксантогенатдисульфид, а регуляторами pH среды, при котором происходит распад инициатора на радикалы, — ацетаты и фосфаты натрия.

Технологический процесс производства ПС в эмульсии периодическим методом состоит из следующих основных стадий: подготовка водной фазы и получение эмульсии, полимеризация стирола, осаждение полимера, отделение и промывка полимера от водной фазы, сушка, просеивание и гранулирование ПС (рис. II.6).

В аппарате *1* готовят водную фазу — раствор в деминерализованной воде эмульгатора (олеата натрия), инициатора (персульфата калия) и различных добавок — и сливают ее в реактор *2*. Эмульсию готовят введением стирола при сильном размешивании

рамно-лопастной или турбинной мешалкой. Типичная рецептура эмульсионной полимеризации стирола приведена на стр. 47.

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

В результате эмульсионной полимеризации стирола образуется устойчивая тонкодисперсная суспензия полимера белого цвета — латекс, из которого острым паром отгоняют свободный стирол, собираемый в приемник *4*. Латекс охлаждают до 50 °С и сливают в сборник *5*. Выделение полимера из латекса проводят в осадителе *6* добавлением электролита — водного раствора алюмокалиевых квасцов $AlK(SO_4)_2$. Электролит нарушает устойчивость латекса и вызывает выпадение частиц полимера (коагуляцию). Завершение этого процесса проводят при нагревании суспензии острым паром через барботер до 85—90 °С и перемешивании мешалкой в течение 1,5—2 ч. Коагуляция приводит к разделению латекса на два слоя: верхний прозрачный водный слой и нижний слой, состоящий из мелких частиц полимера.

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

ПРОИЗВОДСТВО АБС-СОПОЛИМЕРОВ В ЭМУЛЬСИИ

АБС-сополимеры — ударопрочные материалы, получаемые из трех мономеров (акрилонитрила, бутадиена и стирола) либо путем привитой сополимеризации смеси стирола и акрилонитрила с полибутадиеновым или акрилонитрил-бутадиеновым каучуком в эмульсии, либо сокоагуляцией латексов каучука и сополимера стирола с акрилонитрилом, либо механическим смешением в расплаве каучука и сополимера стирола с акрилонитрилом. Метод привитой сополимеризации позволяет получать материал с более равномерным составом, лучшей перерабатываемостью в изделия и более высокими физико-механическими свойствами, чем в случае сокоагуляции латексов и, тем более, механического смешения.

Большинство процессов получения АБС-сополимеров осуществлено периодическим способом на стадии сополимеризации и непрерывным на последующих стадиях. Реже весь процесс проводится непрерывным методом. Технологический процесс производства АБС-сополимеров по одному из методов привитой сополимеризации в эмульсии состоит из следующих основных стадий: получение латекса каучука, смешение латекса с мономерами, привитая сополимеризация каучука с мономерами, отгонка непрореагировавших мономеров, коагуляция латекса, выделение, промывка и сушка порошка, гранулирование АБС-сополимеров (рис. II.7).

Бутадиен (или стирол и бутадиен, или акрилонитрил и бутадиен) загружают в реактор *1* объемом 20—30 м³, содержащий воду, эмульгатор, инициатор и регулятор молекулярной массы, и при температуре 60—80 °С и давлении 0,2—0,5 МПа получают латекс каучука. После отгонки непрореагировавшего бутадиена ла-

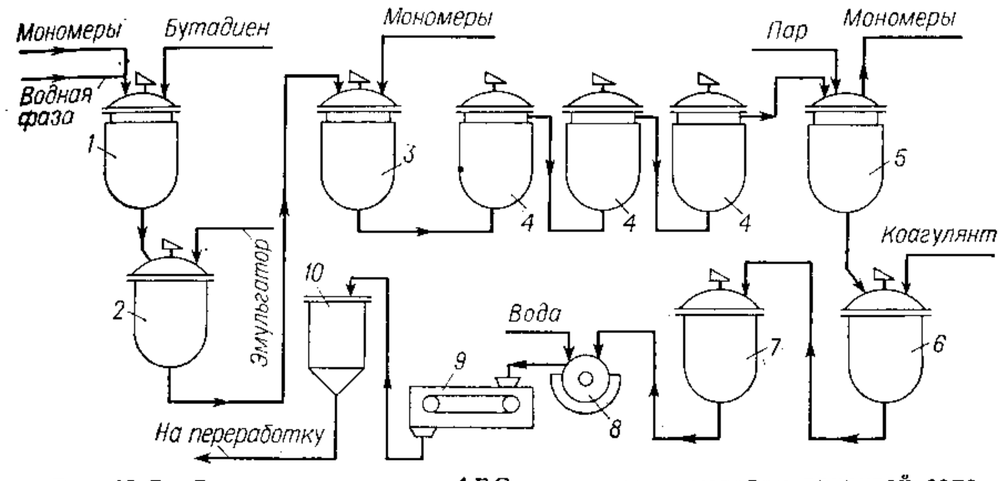


Рис. II.7. Схема производства АБС-сополимеров методом привитой сополимеризации в эмульсии:

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

текс охлаждают до 40—50 °С и сливают в сборник-хранилище *2*, из которого дозировочным насосом непрерывно подают в смеситель *3*. В сборник *2* вводятся дополнительные количества эмульгатора и инициатора, необходимые для стабилизации добавляемых в смеситель *3* мономеров (стирола и акрилонитрила) и инициирования их сополимеризации. Из смесителя *3* латекс непрерывно поступает в батарею реакторов *4*, в которых последовательно протекает реакция привитой сополимеризации при 65—80 °С и атмосферном давлении. Конверсия по мономерам составляет 96—98%.

Каждый реактор (объемом 20—30 м³) изготовлен из нержавеющей стали или биметалла и снабжен мешалкой и рубашкой для обогрева с индивидуальной системой регулирования температуры. Непрореагировавшие мономеры непрерывно отгоняют при 80 °С с помощью острого водяного пара под вакуумом (0,07 МПа) в аппарате *5*, охлаждают в холодильнике и собирают в приемник. После перегонки их возвращают в цикл. Затем латекс коагулируют при 40—65 °С добавлением коагулянта в аппарате *6* и образовавшуюся суспензию собирают в сборник *7*.

Фильтрование суспензии и промывка осадка водой проводится на барабанном вакуум-фильтре непрерывного действия *8*. Промытый и отжатый порошкообразный продукт с влажностью 50—60% поступает в ленточную сушилку *9* и сушится при 80 °С горячим воздухом до влажности 1%. Сушилка снабжена специальным валковым приспособлением для таблетирования порошка. Таблетки собирают в бункер *10*, а затем смешивают с красителями и другими добавками и гранулируют.

ПРОИЗВОДСТВО ПЕНОПОЛИСТИРОЛА

Производство пенополистирола (ППС) осуществляется тремя методами: прессовым, беспрессовым и экструзионным. Более широкое применение находят беспрессовый и экструзионный методы. Изготавливают блоки и плиты, пленки и листы, изделия разнообразной формы и трехслойные конструкции.

Прессовый метод. Технологический процесс состоит из трех стадий: смешение эмульсионного ПС с газообразователем, прессование композиции, вспенивание заготовки. 100 ч.(масс.) порошкообразного эмульсионного ПС и 2—5 ч.(масс.) газообразователя (азодиизобутиронитрила, карбоната аммония) смешивают в шаровой мельнице, снабженной рубашкой для охлаждения, в течение 12—24 ч до получения однородной смеси. Готовую композицию закладывают в герметичную пресс-форму пресса и нагревают при 120—145 °С под давлением 8—12 МПа в течение 1,5—2 мин (на 1 мм толщины заготовки). При указанных условиях частицы порошка сплавляются в монолитную массу, а газообразователь выделяет газ (азот, углекислый газ), который растворяется в массе полимера. После охлаждения пресс-формы до 25—35 °С заготовку вынимают и нагревают в обогреваемых камерах при 95—100 °С в течение 90—120 мин. При этом ПС размягчается и происходит равномерное вспенивание заготовки до размеров изделия.

Беспрессовый метод. Технологический процесс производства ППС осуществляют периодическим или непрерывным способом. Он состоит из трех стадий: предварительное вспенивание гранул, хранение гранул и окончательное вспенивание гранул с оформлением изделия.

Предварительное вспенивание гранул, полученных суспензионным методом (см. стр. 48) и содержащих в качестве вспенивающего агента изопентан, осуществляется на специальных установках производительностью 50—400 кг/ч. Вначале гранулы нагревают острым паром (100 °С) в течение 2—8 мин. При этом происходит их частичное расширение. Затем гранулы выдерживают на воздухе при 20—25 °С в течение 5—24 ч. За это время из образовавшихся ячеек удаляется проникший пар, который замещается воздухом. Окончательное вспенивание гранул, помещенных в формы с перфорированными стенками, осуществляется с помощью пара давлением 0,06—0,12 МПа при температуре 107—110 °С. Вслед за вспениванием, сопровождающимся сплавлением расширенных гранул, проводится охлаждение изделия в форме до 20—40 °С в течение 30—40 мин, после чего изделие вынимают из формы. Если изделия представляют собой блоки, то они могут быть нарезаны на пластины и листы.

Экструзионный метод. Пленки и листы из ППС шириной 400—2100 мм, толщиной 0,1—4 мм и поверхностной плотностью 60—300 г/м² производятся непрерывным методом как экструзией специально приготовленных гранул ПС на установках производительностью 30—50 кг/ч, так и экструзией ПС с введением в расплав полимера вспенивающих агентов на установках производительностью свыше 100 кг/ч. ПС или смесь ПС с 20—50% УПС в необогреваемых барабанных или скоростных турбинных смесителях смешиваются с остальными компонентами, %:

Порофор	5—7
Бикарбонат натрия	0,2—0,3
Лимонная кислота	0,2—0,3
Парафин	0,2
Концентрат красителя	1

Смесь экструдируют с получением гранул или перерабатывают в виде порошка.

Гранулы перерабатываются в рукавные пленки на установках, состоящих из экструдера, раздувочного, тянущего и намоточного устройств. Пленка из ПС дополнительно подвергается двухосной ориентации для упрочнения, а пленки из смесей ПС с УПС могут быть подвергнуты дополнительному вспениванию в термостатируемой водяной ванне или обогреваемом канале. В первой части экструдера при 200—240 °С получают гомогенный расплав, содержащий вспениватель, а во второй части расплав быстро охлаждают до минимально допустимой температуры экструзии (130—140 °С). Вспенивание начинается на расстоянии нескольких миллиметров после выхода расплава из кольцевой головки экструдера. При этом рукав изнутри раздувается воздухом (степень раздува от 1:2 до 1:6). Затем пленка разрезается ножом вдоль по образующей и наматывается на барабаны.

Вспенивающие агенты (пентан, фреоны) в расплав полимера, уже содержащего все необходимые компоненты, вводятся в экструдер под давлением 10—20 МПа. Применяют двухчервячные экструдеры или два экструдера с последовательным (тандемным) расположением. В первом экструдере происходит гомогенизация массы со вспенивающим агентом, а во втором — охлаждение расплава до температуры экструзии и оформление пленки.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТМАСС

Применяемые при производстве полистирольных пластмасс мономеры (стирол, акрилонитрил, метилметакрилат, α-метилстирол и др.) и растворители являются токсичными, легковоспламеняющимися и взрывоопасными жидкостями;

	Стирол	α-Метилстирол
Молекулярная масса	104,14	118,18
Температура, °С		
плавления	—30,6	—20
кипения	145,2	161
вспышки	30	38
самовоспламенения	530	540
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	1,1—5,2	0,85—3,4
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	5,0	5,0

Поэтому при хранении и работе с ними необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности.

Условия хранения мономеров должны обеспечивать предотвращение их самопроизвольной полимеризации, которая протекает с выделением тепла и может принять взрывной характер. Хранить мономеры следует с добавлением ингибиторов.

Опасными являются и дисперсные порошки полимеров, получаемые эмульсионным и суспензионным методами, поскольку могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси:

	ПС суспензионный	УПС	Сополимеры стирола	ПС для вспенивания	ППС
Температура, °С					
воспламенения	210	343	290	74	310
самовоспламенения	444	486	400	376	440
Нижний предел взрываемости пыли (фракция 20—70 мкм), г/м³	25	—	25—28	27,5	—

Все электрические устройства должны быть во взрывобезопасном исполнении. При работе следует избегать возникновения искр, появления и накопления статического электричества.

Пары стирола и α-метилстирола при достаточно большой концентрации в воздухе раздражающе действуют на слизистые оболочки глаз, носа, легких. Токсичными являются и эфиры акриловой и метакриловой кислот. Поэтому в производственных помещениях должна быть обеспечена эффективная общая и местная приточно-вытяжная вентиляция.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

ПС — твердый, жесткий и прозрачный полимер без запаха и вкуса, горит коптящим пламенем. В технике применяют атактический (аморфный) ПС с молекулярной массой 50 000—200 000 в зависимости от способа изготовления. Он растворяется в стироле, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах и кетонах, но не растворяется в алифатических углеводородах, низших спиртах, этиловом эфире и воде.

Достоинства ПС — высокая водостойкость и стойкость к действию водных растворов кислот, щелочей и солей, прозрачность

Физико-механические свойства полистирола и сополимеров стирола

Свойства	ПС	СН-20	САМ	МСН	ППС	СНП	УПС	АБС
Плотность при 20 °С, кг/м³	1050—1060	1040	1060—1070	—	60—250 *	1100—1150	1050—1070	1030—1060
Разрушающее напряжение, МПа				—		30—44	27—56	35—60
при растяжении	35—40	49	26—30	—	2—7	30—44	27—56	35—60
изгибе	55—70	100	90—100	90—100	—	60—100	55—60	50—97
сжатии	80—100	65—77		—	0,3—3 **	—	—	46—80
Относительное удлинение при разрыве, %	1,0—1,5	1,0—2,0	1,0	—	2—5	—	—	—
Ударная вязкость, кДж/м²	12—20	18	15—20	11—18	0,2—1,9	80—22	40—50	80—100
Твердость по Бринеллю, МПа	140—160	170	160—170	160—170	—	80—150	100—120	—
Водопоглощение, %	0,01	0,09	0,05	0,05	0,1—0,3 кг/м²	0,10—0,07	0,05—0,10	0,25
Температура размягчения по Вика, °С	100—105	113	130	—	—	90—95	85—90	90—102
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60—70	83—85	100—105	70—72	—	70—74	65	86—98
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,5—2,6	2,8	2,5—2,9	2,9	1,1	4,1—3,0	2,6—2,8	2,4—5,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$2 \cdot 10^{-4}$—$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$—$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$—$6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$—$6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$—$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$—$8 \cdot 10^{-2}$
Удельное электрическое сопротивление								
поверхностное, Ом	10^{16}—10^{17}	10^{16}	10^{16}	$2 \cdot 10^{14}$	10^{13}—10^{14}	10^{13}—$6 \cdot 10^{15}$	10^{15}	—
объемное, Ом · м	10^{14}—10^{16}	10^{14}	10^{15}	$4 \cdot 10^{14}$	10^{12}—10^{13}	10^{12}—$2 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$—10^{14}
Электрическая прочность, МВ/м	25—40	25	20—25	24	3—4	20—24	—	12—15

* Кажущаяся плотность.
** Для плит из ППС.

(пропускает до 90% видимого света), отличные диэлектрические свойства, удовлетворительные механические свойства (таблица), легкая окрашиваемость, хорошая перерабатываемость в изделия литьем под давлением и экструзией.

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

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

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

В технике широкое распространение получили двойные сополимеры стирола с акрилонитрилом, метилметакрилатом и α-метилстиролом и тройные сополимеры стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом.

Суспензионные сополимеры стирола с акрилонитрилом, содержащие 20 и 28% второго компонента (СН-20, СН-28), обладают повышенными механическими свойствами и теплостойкостью, большей поверхностной твердостью, лучшей атмосферостойкостью (см. таблицу) и устойчивостью к нефтяным углеводородам, бензину и керосину. Изделия изготовляются литьем под давлением и применяются в качестве деталей технического и бытового назначения. Этот сополимер конкурирует с полиметилметакрилатом в ряде областей применения, но уступает ему по прозрачности.

Сополимеры с α-метилстиролом (САМ) обладают еще большей теплостойкостью, чем сополимеры СН, и находят применение для изготовления радио- и электротехнических изделий благодаря высоким диэлектрическим свойствам (см. таблицу).

Тройные сополимеры стирола, акрилонитрила и метилметакрилата (МСН), содержащие 40, 7,5 и 52,5% компонентов соответственно, легко окрашиваются и находят применение для изготовления деталей автомобильной и тракторной промышленности, радиотехники и изделий народного потребления.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА

Пенополистирол выпускается в виде плит и тонких пленок. Отличаясь низкой теплопроводностью [коэффициент теплопроводности 0,035—0,046 Вт/(м·°С)], ППС широко применяется в качестве теплоизоляционного материала. ППС устойчив к действию воды и водных растворов кислот, щелочей и солей. Неустойчив к действию растворителей, горит. Свойства ППС указаны в таблице.

ППС применяется для теплоизоляции водопроводных труб, холодильников, рефрижераторов, вагонов, в радиосвязи и радиолокации, при изготовлении непотопляемых лодок и судов, в производстве плит для потолков и декоративной отделки стен, легких строительных панелей в качестве промежуточного слоя, при изготовлении футляров для приборов и различных изделий, в качестве вкладышей и прокладок, для упаковки чувствительных к ударам пищевых (яйца, фрукты) и промышленных товаров. Сочетание пленок из ППС с другими листовыми материалами (бумагой, картоном, алюминиевой фольгой, пластмассами и металлами) методом каширования (тепловой сваркой при 100—125 °С) позволяет получать разнообразные комбинированные и декоративные пленки для изготовления упаковки, звуко- и теплоизоляционных прокладок, отделочных материалов в строительстве, посуды разового использования и других изделий.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА И АБС-СОПОЛИМЕРОВ

Вследствие хрупкости, особенно при ударных нагрузках, ПС непригоден для изготовления многих изделий. Этого недостатка не имеют УПС и АБС-сополимеры.

Ударопрочный полистирол. УПС получают в промышленности методами блочной, суспензионной и эмульсионной сополимеризации стирола совместно с растворимым в стироле бутадиен-стирольным или полибутадиеновым каучуком. Наибольшее распространение получил блочный метод. УПС обладает более низкой теплостойкостью, худшими механическими свойствами, за исключением прочности на удар, чем пластик-СНП (см. таблицу на стр. 57), но имеет лучшие диэлектрические свойства, приближающиеся к свойствам ПС. Кроме того, этот материал дешевле пластика СНП. Области применения его те же, что и пластика СНП.

АБС-сополимеры, получаемые механохимическим методом (пластик СНП). Наибольшее применение получил продукт совмещения сополимера стирола с акрилонитрилом с акрилонитрил-бутадиеновым каучуком (пластик СНП). Его готовят смешением компонентов в смесителях Бенбери при 180—190 °С и экструдерах при 180—230 °С. В зависимости от состава сополимера и соотношения его с каучуком получают различные марки СНП, отличающиеся ударной вязкостью (от 22 до 80 кДж/м^2) и другими физико-механическими свойствами (см. таблицу).

Пластик СНП устойчив к действию щелочей, морской воды, смазочных масел, бензина и хорошо перерабатывается в изделия литьем под давлением, экструзией, прессованием, выдуванием и вакуумформованием. Его применяют для изготовления электро- и радиодеталей (телефонных аппаратов, корпусов транзисторных радиоприемников и др.), труб, различной тары, игрушек, культтоваров и галантереи, фотопринадлежностей. Из гранул и листового материала получают детали холодильников (дверцы, полки, ко-

робки, контейнеры), облицовочные материалы (стенной кафель, стенные панели с декоративной поверхностью и др.), предметы сантехники (раковины, ванны, сливные бачки и т. п.).

АБС-сополимеры, получаемые методами прививки. АБС-сополимеры, содержащие 5—35% акрилонитрила, 10—40% бутадиена и 25—80% стирола, являются наиболее универсальными термопластами. По сравнению с ПС они имеют повышенные значения механической прочности (см. таблицу на стр. 57), теплостойкости, химической стойкости и особенно стойкости к нефтепродуктам.

Сохранение физико-механических свойств АБС-сополимеров и предотвращение их деструкции при переработке в изделия достигается введением как отдельных низкомолекулярных стабилизаторов, так и специальных стабилизирующих композиций, содержащих кроме традиционных веществ (бромбензол, трехокись сурьмы и др.) еще и хлорированные полимеры (поливинилхлорид, хлорированный ПЭ или их смеси). Примером одной из стабилизирующих композиций является смесь алкилзамещенных фенолов [4,4′-диметилен(2-*трет*-бутил-5-метил)фенол и др.], органических фосфитов [трис(нонилфенил)фосфит и др.] и эпоксисоединений (эпоксидированное соевое масло и др.).

Основное назначение АБС-сополимеров — изготовление труб и фитингов, листов и изделий из листовых материалов. Кроме того, АБС-сополимеры широко применяются в металлизированном виде. Из них получают детали к смесителям, пылесосам, холодильникам, пишущим машинкам, их используют на транспорте, в судо- и автомобилестроении. Вместе с пенополиуретанами листовые АБС-сополимеры используют для изготовления трехслойных конструкций.

В последнее время АБС-сополимеры применяют для изготовления пенопластов и смесей с другими термопластами (поливинилхлоридом, поликарбонатом и полиуретанами).

Глава III

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТМАСС НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

К пластическим массам на основе полимеров хлорированных непредельных углеводородов (в основном, этилена) относятся полимеры и сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида, пластифицированный поливинилхлорид, пенополивинилхлорид.

Поливинилхлорид (ПВХ) $[-CH_2—CHCl—]_n$ является вторым (после полиэтилена) наиболее важным представителем пластмасс. Производство его в передовых капиталистических странах быстро увеличивается (на 10—11% в год) и составляет 16—18% в общем выпуске пластмасс. Предполагают, что объем мирового производства ПВХ в 1980 г. достигнет 18 млн. т и в 1990 г. — 70 млн. т. Этому способствует использование дешевого этилена для синтеза винилхлорида, усовершенствования в технологии производства ПВХ и достижения в его модификации, обеспечивающие широкое применение материала.

В нашей стране производство ПВХ и сополимеров ВХ составило 159 тыс. т в 1970 г. и 343 тыс. т в 1974 г.

ПВХ синтезируют в эмульсии, в суспензии и в массе. Доля эмульсионного ПВХ постепенно уменьшается, хотя этот тип полимера находит применение для получения пластизолей и органозолей. Растет производство суспензионного ПВХ для изготовления труб, листов, пленки, бутылей, дверей, оконных рам, крыш и других изделий. Этот тип ПВХ наиболее пригоден для переработки вальцеванием, экструзией и литьем под давлением. В развитых капиталистических странах доля суспензионного ПВХ в общем объеме производства составляет 75—80%.

Суспензионный ПВХ вырабатывается периодическим методом в реакторах объемом 40—50 м³; разрабатываются реакторы на 150—200 м³, управляемые с помощью ЭВМ. Эмульсионный ПВХ производится непрерывным способом. Для обеспечения экономичной работы установки созданы центрифуги непрерывного действия отстойного типа производительностью 3 т/ч и сушилки производительностью 3 т/ч (двухступенчатая труба-сушилка).

Метод получения ПВХ влияет и на его свойства (молекулярную массу, размер частиц), относительную стоимость и возможность изготовления сополимеров. Получили распространение сополимеры винилхлорида с винилацетатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилиденхлоридом.

Все большее применение ПВХ и сополимеры ВХ находят в электротехнической промышленности для изоляции проводов и кабелей и в производстве товаров народного потребления (мебель, сапожки и спортивная обувь, товары из искусственной кожи и пленочных материалов, клеенка и др.).

В последние годы получают развитие новые способы получения ПВХ полимеризацией ВХ в массе (при повышенном давлении) и в газовой фазе (при пониженном давлении). При этом образуются полимеры, отличающиеся повышенной чистотой и прозрачностью.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ

Основным сырьем для производства ПВХ служит винилхлорид (ВХ).

В настоящее время ВХ получают: 1) гидрохлорированием ацетилена, 2) пиролизом дихлорэтана, 3) высокотемпературным хлорированием и 4) оксихлорированием этилена. Наибольшее распространение имеют второй и третий методы, особенно пиролиз дихлорэтана из-за наличия дешевого этилена.

Гидрохлорирование ацетилена:

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{160—220\ ^\circ C;\ \text{акт. уголь} + HgCl_2} CH_2{=}CHCl$$

Пиролиз дихлорэтана, получаемого хлорированием этилена:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{45\text{—}60\ ^\circ C;\ FeCl_3 + C_2H_4Cl_2} CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \xrightarrow{480\text{—}500\ ^\circ C;\ Al_2O_3,\ акт.\ уголь} CH_2{=}CHCl + HCl$$

Высокотемпературное хлорирование этилена:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500\text{—}600\ ^\circ C} CH_2{=}CHCl + HCl$$

Оксихлорирование этилена:

$$CH_2{=}CH_2 + HCl + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{470\text{—}500\ ^\circ C} CH_2{=}CHCl + H_2O$$

Винилхлорид при комнатной температуре и атмосферном давлении представляет собой бесцветный газ с приятным эфирным запахом, т. кип. —13,9 °С и

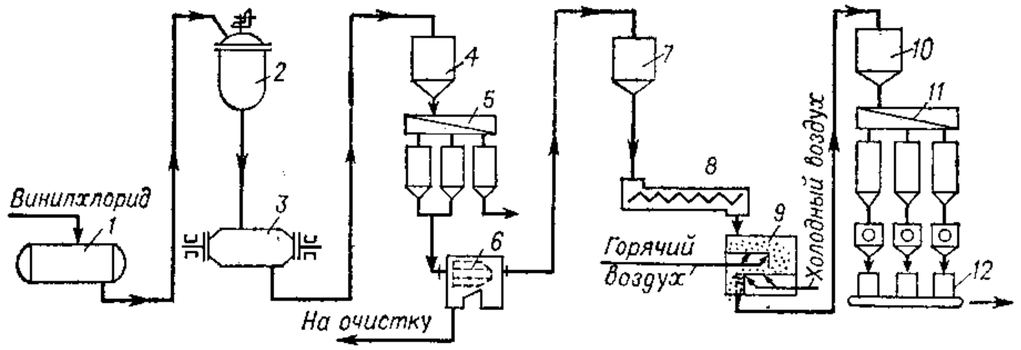


Рис. III. 1. Схема производства поливинилхлорида в массе:
1—сборник; *2*—автоклав; *3*—горизонтальный автоклав; *4, 7, 10*—бункеры; *5, 11*—вибросита; *6*—центрифуга; *8*—транспортер; *9*—сушилка; *12*—тара для порошка поливинилхлорида.

плотность 970 кг/м³ (при —15 °С). ВХ растворяется в ацетоне, этиловом спирте, ароматических и алифатических углеводородах, но в воде практически нерастворим.

В отсутствие кислорода и инициаторов термическая полимеризация винилхлорида не происходит, но в присутствии кислорода полимер образуется довольно быстро после некоторого индукционного периода. Полимеризация ВХ в присутствии инициаторов протекает гораздо быстрее в атмосфере азота, чем воздуха. Реакция полимеризации очень чувствительна к различным примесям. Ацетилен, метиловый и этиловый спирты, соляная кислота сильно замедляют скорость процесса, а стирол, гидрохинон, резорцин, анилин, дифениламин, фенол прекращают его.

При полимеризации ВХ в массе реакция протекает в жидком мономере, в котором предварительно растворен инициатор, и сопровождается образованием порошка полимера, нерастворимого в ВХ. Процесс осуществляется периодическим или непрерывным методом как при пониженных (—10 ÷ —20 °С), так и при обычных температурах (40 ÷ 70 °С). По одной из схем технологический процесс включает следующие стадии: предварительная полимеризация ВХ, окончательная полимеризация ВХ, выделение порошка полимера, промывка, сушка, просеивание и упаковка порошка (рис. III. 1).

Из сборника *1* в автоклав *2* загружают ВХ и инициатор (динитрил азобисизомасляной кислоты, изопропилпероксидикарбонат и др.), а в рубашку подают воду с температурой 60—65 °С. Давление в автоклаве повышается до 0,9—1,0 МПа. При непрерывном перемешивании турбинной мешалкой в течение 0,25—1 ч происходит предварительная полимеризация ВХ (на 10%), приводящая к образованию суспензии ПВХ в жидком ВХ. Контроль полимеризации осуществляют по давлению в автоклаве и температуре воды, циркулирующей в рубашке.

Суспензию сливают в горизонтальный автоклав *3*, снабженный рубашкой для обогрева и ленточно-спиральной мешалкой для перемешивания реакционной смеси, добавляют регулятор молекулярной массы (*транс*-дихлорэтилен, циклопентен, тетрагидрофуран) и низкотемпературный инициатор (аскорбиновую кислоту — перекись водорода — сульфат железа(II); триэтилбор — гидроперекись *трет*-бутила и др.) и реакцию в течение 7,5—9,5 ч доводят до 60—85%-ной конверсии ВХ при температуре от —10 до —20 °С. Непрореагировавший ВХ из автоклава после фильтрования, охлаждения и конденсации возвращается в сборник *1*, а порошок полимера поступает в бункер *4* и далее на вибросито *5*, где отбирается фракция с размером частиц не более 1 мм. Порошок полимера промывают горячей водой на центрифуге *6*, подают в бункер *7*, а затем с помощью транспортера *8* загружают в сушилку *9*. После сушки горячим воздухом порошок собирают в бункер *10*, просеивают на вибросите *11* и упаковывают в тару *12*. Крупную фракцию ПВХ измельчают и перерабатывают отдельно.

Процесс предварительной и окончательной полимеризации ВХ проводят в автоклавах, тщательно освобожденных от кислорода воздуха путем продувки ВХ. Во время полимеризации приходится отводить теплоту реакции, так как повышение температуры реакционной смеси приводит к образованию полимера с более низкой молекулярной массой. После окончания процесса через каждые 3—4 операции автоклавы очищают от налипшего на стенки полимера, поскольку это ухудшает условия теплосъема. Получаемый ПВХ отличается высокой полидисперсностью и широким молекулярно-массовым распределением.

Достоинствами процесса являются большая чистота полимера, его высокие электроизоляционные свойства, прозрачность изделий.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В СУСПЕНЗИИ

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

Винилхлорид в водной фазе находится в виде отдельных капель, в которых и происходит его полимеризация. Сначала в каждой капле возникают первичные частицы, набухшие в мономере, которые по мере увеличения их числа агрегируются (слипаются). Это наблюдается при конверсии ВХ 20—30%. В дальнейшем по мере завершения полимеризации жидкого ВХ частицы начинают уплотняться. Этот процесс проходит через стадию образования из частиц пористых твердых микроблоков, в конечном итоге превращающихся в монолитные твердые микроблоки.

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

Важнейшим параметром процесса, определяющим молекулярную массу ПВХ, степень разветвленности макромолекул и термостабильность полимера является температура реакции. На свойства полимера влияют также массовые соотношения воды и мономера, степень конверсии и другие факторы.

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

Типичные рецептуры суспензионной(I) и эмульсионной(II) полимеризации винилхлорида приведены ниже, ч. (масс.):

	I	II
Винилхлорид	100	100
Вода	150—200	150—200
Инициатор	0,2—0,8	1—3
Стабилизатор	0,3—1,0	—
Эмульгатор	—	1,0—3,0
Регулятор pH	0,1—1	0,25—2,0

Технологический процесс производства ПВХ в суспензии состоит из следующих стадий: полимеризация ВХ, охлаждение и отжим суспензии, сушка порошка полимера (рис. III.2).

В работающий под давлением эмалированный реактор *1* объемом 20—40 м³, снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси, подают определенные количества деионизированной воды из емкости *2*, раствора стабилизатора из емкости *3* (через фильтр *4*) и раствора инициатора в мономере из мерника *5*. Затем реактор продувают азотом и при перемешивании загружают жидкий ВХ из сборника *6*. После загрузки компонентов в рубашку реактора подают горячую воду для нагрева реакционной смеси до 40 °С. Продолжительность полимеризации при 42—88 °С и давлении 0,5—1,4 МПа составляет 20—30 ч, конверсия мономера 80—90%. Окончанием процесса считают понижение давления в реакторе до 0,33—0,35 МПа.

Непрореагировавший ВХ в вакууме удаляется из аппарата, собирается в газгольдер, а затем направляется на ректификацию. После очистки он вновь используется для полимеризации. Суспензию полимера передают в сборник-усреднитель *7*, в котором ее

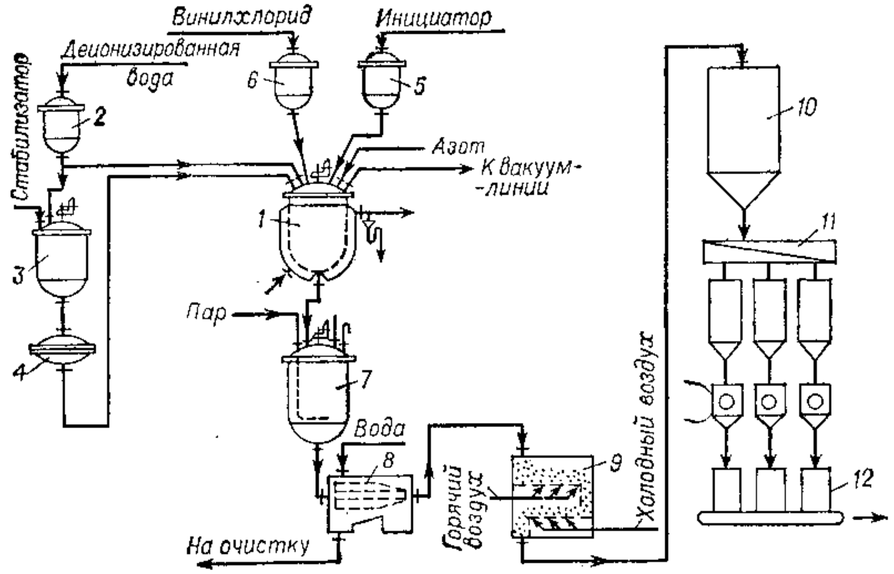


Рис. III.2. Схема производства поливинилхлорида в суспензии:
1—реактор; *2*—емкость деионизированной воды; *3*—емкость раствора стабилизатора; *4*—фильтр; *5*—весовой мерник раствора инициатора; *6*—сборник винилхлорида; *7*—сборник-усреднитель; *8*—центрифуга; *9*—сушилка; *10*—бункер; *11*—узел рассева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

смешивают с другими партиями, охлаждают и сливают в центрифугу непрерывного действия *8* для отделения полимера от водной фазы и промывки его водой. Промывные воды поступают в систему очистки сточных вод. Порошок с влажностью 25—35% подается в сушилку *9*, где его сушат горячим воздухом при 80—120 °С до содержания влаги 0,3—0,5%. Затем порошок сжатым воздухом передают в бункер *10*, а из него в узел рассева *11*. Готовый порошок упаковывается, а крупная фракция подвергается размолу.

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

Молекулярная масса полимера характеризуется константой $K_Ф$ (константой Фикентчера), изменяющейся для суспензионного ПВХ от 47 до 76 в зависимости от марки. Константа $K_Ф$ может быть получена из следующего выражения:

$$K_Ф = 1000k$$

Значение k находится по формуле:

$$\frac{\lg \eta_{отн}}{c} = \frac{75k^2}{1 + 1{,}5kc} + k$$

где $\eta_{отн}$ — относительная вязкость раствора ПВХ при 25 °С; c — концентрация раствора (0,5 или 1 г полимера в 100 мл циклогексанона или дихлорэтана).

Например, ПВХ-С47 — низковязкий полимер [вязкость раствора в дихлорэтане (1 г на 100 мл) 1,28—1,45 мПа·с], а ПВХ-С74 — высоковязкий полимер [вязкость раствора в дихлорэтане (1 г на 100 мл) 2,15—2,2 мПа·с]. Обычно высокомолекулярный ПВХ получают при 42—45 °С, а низкомолекулярный — при 85—88 °С.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ЭМУЛЬСИИ

Полимеризация ВХ в эмульсии так же, как и в суспензии, осуществляется в водной среде, но в присутствии ионогенных поверхностно-активных веществ (эмульгаторов) и инициаторов, растворимых в воде. Эмульгаторами и инициаторами являются те же вещества, которые применяются при эмульсионной полимеризации стирола (см. стр. 50).

Скорость процесса и свойства ПВХ зависят от природы и концентрации инициатора и эмульгатора, pH среды, отношения мономер : водная фаза, температуры и других факторов. Обычно этим методом получают ПВХ с размером частиц от 0,1 до 3 мкм. Исходя из назначения полимера (для паст, латексов, пластмасс), выбирают соответствующую рецептуру и режим полимеризации. Типичная рецептура приведена на стр. 64. Большое значение при эмульсионной полимеризации имеет pH водной фазы. Регуляторами pH служат фосфаты или карбонаты натрия. Обычно pH среды поддерживается в пределах 8—8,5.

Эмульсионный ПВХ содержит полностью или частично эмульгатор и буферные добавки, не удаляемые при промывке, и поэтому отличается по сравнению с суспензионным полимером пониженными прозрачностью, диэлектрическими показателями, термостабильностью и др. Но из-за высокой скорости полимеризации и значительной дисперсности порошка этот способ полимеризации находит применение.

Эмульсионный ПВХ получают полимеризацией ВХ по периодической и непрерывной схемам. Технологический процесс производства непрерывным методом состоит из следующих стадий: полимеризация ВХ, дегазация, стабилизация и сушка латекса, рассев порошка (рис. III. 3).

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

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

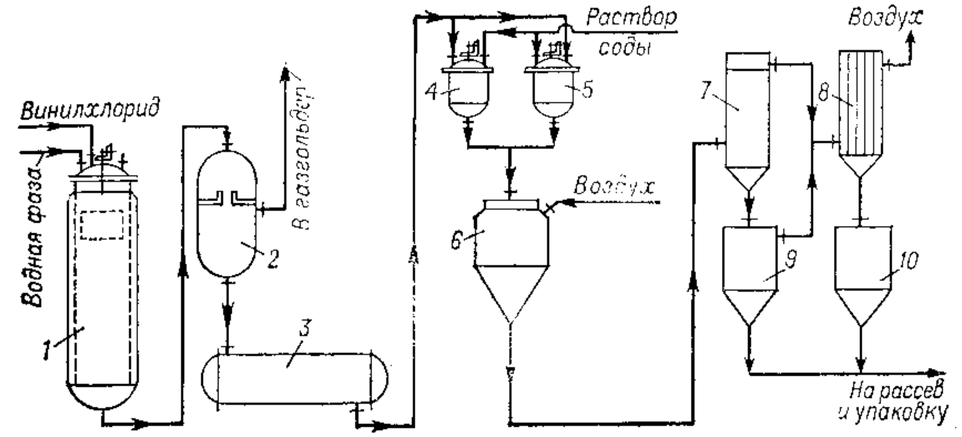


Рис. III. 3. Схема производства поливинилхлорида в эмульсии:
1 — реактор-автоклав; *2* — дегазатор; *3* — сборник латекса; *4, 5* — аппараты для стабилизации; *6* — сушилка; *7* — циклон; *8* — рукавный фильтр; *9, 10* — бункеры.

При выделении порошка из латекса не сушкой, а методом коагуляции нестабилизированный латекс перекачивают в осадитель и с помощью электролита (водного раствора сульфата аммония) при перемешивании разрушают. При этом выпадают частицы полимера. После фильтрования и промывки на центрифуге водой порошок сушат в сушилке. Затем его измельчают, просеивают и упаковывают.

Содержание влаги в порошке не должно превышать 0,4%. Эмульсионный ПВХ выпускается в виде порошка белого цвета. Константа Фикентчера изменяется в пределах 54—74. Например, ПВХ-Е54 — низковязкий полимер, ПВХ-Е74 — высоковязкий полимер.

ПРОИЗВОДСТВО ЖЕСТКОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Твердый и жесткий конструкционный материал на основе непластифицированного или частично пластифицированного ПВХ носит название винипласта. Он выпускается в виде листов, труб, пленок и сварочных прутков, а также различных изделий. Винипласт получают термической пластикацией смеси ПВХ со стабилизаторами и смазывающими веществами (с добавкой красителя или пигмента и без него) путем вальцевания и экструзии.

Производство листов и пленок методом экструзии состоит из следующих стадий: смешение компонентов, получение пленки экструзией, каландрование пленки, прессование листов (рис. III.4).

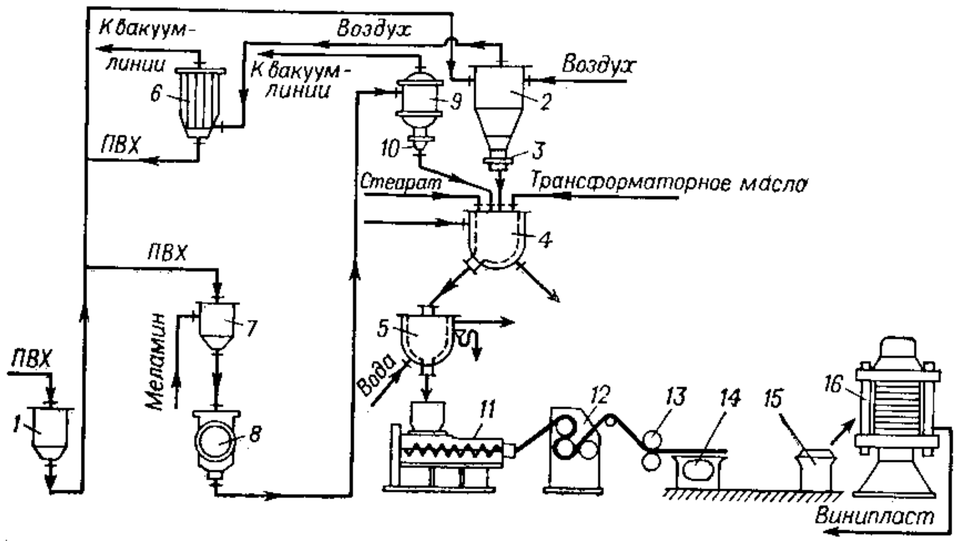


Рис. III.4. Схема производства листового винипласта:
1—хранилище ПВХ; *2, 7*—бункеры-циклоны; *3, 10*—питатели; *4*—смеситель обогреваемый; *5*—смеситель охлаждаемый; *6*—рукавный фильтр; *8*—шаровая мельница; *9*—вакуум-приемник; *11*—экструдер; *12*—каландр; *13*—тянущие валки; *14*—резательный станок; *15*—укладчик; *16*—многоэтажный пресс

ПВХ из хранилища *1* через бункер-циклон *2* и барабанный питатель *3* пневмотранспортом направляется в двухкорпусной вихревой смеситель, состоящий из смесителя с обогревом *4* и смесителя с охлаждением *5*. ПВХ, унесенный воздухом из бункера-циклона *2*, отделяется в рукавном фильтре *6* и поступает в общий трубопровод ПВХ. Стабилизатор (меламин) транспортером подается через бункер-циклон *7* в шаровую мельницу *8*, где дробится и смешивается с небольшим количеством ПВХ. Полученная стабилизующая смесь-концентрат из мельницы *8* подается в вакуум-приемник *9*, а затем тарельчатым питателем *10* в смеситель *4*, в который вводятся стеараты из плавителя и трансформаторное масло, служащие для пластификации композиции при переработке. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в смеситель, ч.(масс.):

ПВХ	100
Стабилизаторы	2—5
Смазывающие вещества	1,5—4

После тщательного перемешивания композиция подается в смеситель *5*, откуда непрерывно поступает в бункер вибропитателя двухшнекового экструдера *11* со щелевой головкой. В экструдере масса нагревается до 175—180 °С, перемешивается и пластицируется. Из головки экструдера полимер выдавливается в виде бесконечной ленты-полотна, которая поступает на верхний валок каландра *12*, нагретый до 155—160 °С, огибает средний валок и выходит в зазор между средним и нижним (температура 165—170 °С) валками. С каландра лента направляется тянущими валками *13* в станок *14*, где производится обрезка кромок (дисковыми ножами) и нарезание ленты на листы (гильотинными ножницами). Далее лист поступает на транспортер укладчика *15*. Таким образом получают листы винипласта (пленочный винипласт) толщиной 0,5—5 мм. Для получения более толстых листов (листового винипласта) толщиной 5—20 мм тонкие листы пленочного винипласта набирают в пакеты и прессуют на многоэтажных гидравлических прессах *16* при 170—175 °С и давлении до 1,5—10 МПа в зависимости от вязкости ПВХ и толщины листов.

Трубы диаметром 6—400 мм, стержни, сварочные прутки для сварки винипласта и другие профили получают по аналогичной схеме с применением соответствующей формующей головки в экструдере.

Некоторые мелкие изделия из винипласта изготовляют методом прессования таблетированной массы в прессах.

ПРОИЗВОДСТВО МЯГКОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Мягкий ПВХ (пленки из него называют пластикатом) готовят на основе порошкообразного ПВХ и пластификаторов. В зависимости от назначения композиции содержат различное количество пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей, красителей. В промышленности пластикат выпускается в виде пленки (пленочный пластикат) и в виде ленты, трубок или шлангов (кабельный пластикат).

Пленочный пластикат получают вальцеванием с последующим каландрованием (старый способ) и экструзией (новый способ). Технологический процесс производства пленочного пластиката методом экструзии состоит из следующих стадий: смешение компонентов, экструзия массы, каландрование пленки, намотка и упаковка пленки (рис. III.5).

ПВХ из хранилища *1* пневмотранспортом подают в букер-циклон *2*, а оттуда на вибросито *3* и в двухшнековый экструдер *4*.

Стеарат кальция из бункера пневмотранспортом направляется в бункер-циклон *5*, расположенный над загрузочным бункером экструдера *4*. Сюда же из весового мерника *6* самотеком поступает пластификатор.

Примерные рецептуры некоторых пластикатов приведены ниже, ч. (масс.):

	Общего назначения	Кабельный	Прозрачный	Морозостойкий	Огнестойкий
Поливинилхлорид	100	100	100	100	100
Пластификаторы:					
диоктилфталат	56	50	24	36	33
дибутилсебацинат	—	—	—	18	—
дибутилфталат	—	—	24	—	—
трикрезилфосфат	—	—	—	—	22
Парафин	—	1	—	—	—
Стеарат свинца	—	—	—	4	4
Стеарат кальция	1	—	—	—	—
Стеарат кадмия	—	—	1	—	—
Основной карбонат свинца	8	8	—	—	—
Мел	1	—	—	—	—
Дибутилдилаурат олова	—	—	1	—	—
Трехокись сурьмы	—	—	—	—	4

Смешение компонентов, пластикация и гомогенизация массы происходят в экструдере *4* при 145—155 °С, откуда смесь через

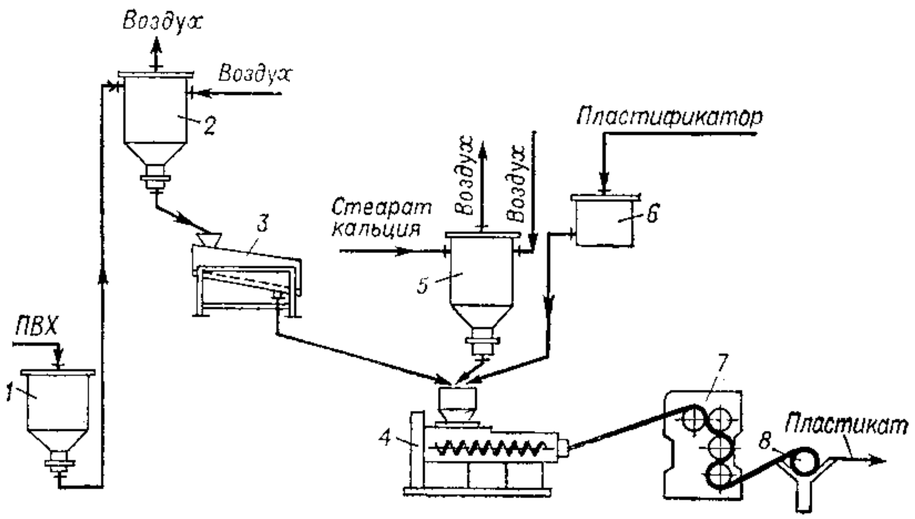


Рис. III.5. Схема производства пленочного пластиката:
1 — хранилище ПВХ; *2*, *5* — бункеры-циклоны; *3* — вибросито; *4* — экструдер; *6* — весовой мерник; *7* — каландр; *8* — перемоточный станок.

щелевую головку выдавливается в виде бесконечной пленки и транспортером непрерывно подается в зазор между валками четырехвалкового каландра *7*. Температуру каждого валка каландра регулируют подачей пара в пределах 140—170 °С. В процессе каландрования происходит ориентация макромолекул в направлении движения валков и окончательная калибровка пленки. После перемотки на станке *8* рулоны пленки толщиной 0,12—2,0 мм транспортером подают на упаковку.

ПРОИЗВОДСТВО ПЕНОПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Из трех существующих способов получения пенополивинилхлорида — сухим смешением компонентов в порошке, из пластизолей и каландрованием — первый является наиболее распространенным. Вначале получают смесь компонентов в смесителе при 45—70 °С, затем в порошкообразную смесь при 100 °С вводят пластификатор (в случае получения эластичных пенопластов) и охлаждают смеси до 30 °С. Исходным сырьем служат эмульсионный ПВХ, газообразователи, метилметакрилат (ММА) и инициатор для полимеризации метилметакрилата.

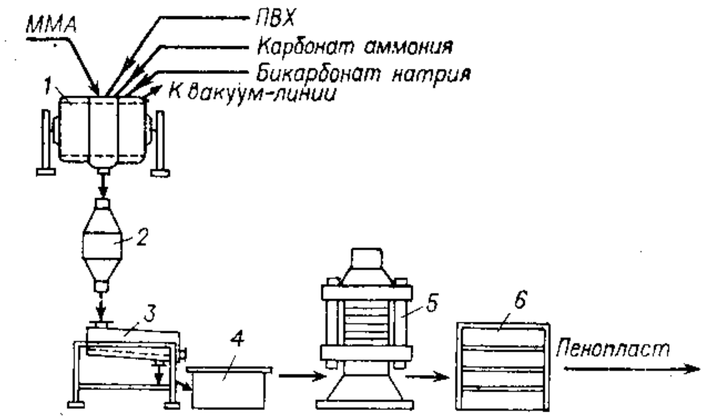


Рис. III.6. Схема производства плиточного жесткого пенополивинилхлорида:
1 — шаровая мельница; *2* — циклон; *3* — вибросито; *4* — промежуточная емкость; *5* — пресс; *6* — камера вспенивания.

Технологический процесс получения жесткого пенопласта прессовым методом состоит из следующих стадий: приготовление прессовочных композиций, прессование, вспенивание заготовки, обрезка и упаковка (рис. III.6).

В шаровую мельницу *1* загружают ПВХ, бикарбонат натрия, карбонат аммония, раствор динитрила азобисизомасляной кислоты (порофор ЧХЗ-57) в ММА и перемешивают при 45 °С в течение 18—20 ч. Ниже приведены нормы загрузки компонентов, ч. (масс.):

ПВХ эмульсионный	100
ММА	25—28
Порофор (инициатор)	0,8—1,0
Карбонат аммония	10—16
Бикарбонат натрия	8

В процессе смешения в рубашку мельницы подают воду для охлаждения смеси до заданной температуры.

Композицию выгружают в циклон *2*, а затем на вибросито *3*. Для получения монолитных заготовок просеянную композицию из

емкости *4* прессуют в металлических пресс-формах, установленных на плитах гидравлического пресса *5*, при 160—170 °С и давлении 18—30 МПа. Продолжительность выдержки примерно 1 мин на 1 мм толщины плиты. При прессовании сначала происходит плавление полимера и разложение газообразователя. Поскольку при этом давление образующихся газов несколько ниже давления прессования, при охлаждении пресс-форм до 15—20 °С газы остаются в твердом полимере. Извлеченные из пресс-формы заготовки подают в камеры вспенивания *6* для получения плит пенопласта. Вспенивание проводится в атмосфере насыщенного пара или горячего воздуха при 98—100 °С в течение 1—2 ч. Коэффициент вспенивания 2,6. После достижения заданных размеров плиты пенопласта охлаждают, а затем обрезают по краям.

Беспрессовым методом массу, состоящую из эмульсионного ПВХ, пластификаторов (дибутилфталата и эфира метакриловой кислоты, способного полимеризоваться при нагревании) и инициатора, насыщают под давлением двуокисью углерода и выливают на конвейер. Нагреванием до 160—175 °С (с помощью токов высокой частоты и конвекционным теплом) массу вспенивают, охлаждают и нарезают блоки.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Винилхлорид транспортируют и хранят в баллонах в присутствии ингибитора (гидрохинон, *трет*-бутилпирокатехин и др.), но в некоторых случаях допускается его хранение без ингибитора при низких температурах (—40 °С и ниже). В отсутствие кислорода мономер устойчив. С воздухом образует взрывоопасные смеси:

	ВХ	ВДХ
Молекулярная масса	62,49	96,94
Температура, °С		
плавления	—159,7	—122,5
кипения	—13,9	31,7
вспышки	—	14
самовоспламенения	545	642
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	3,6—23,3	5,6—11,4
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	30	50

Баллоны, сборники, вентили и предохранительные устройства, соприкасающиеся с ВХ, должны быть изготовлены из стали или материалов, предотвращающих образование взрывчатых ацетиленидов меди. Сборники не следует заполнять мономером более чем на 85% их объема. ВХ токсичен, обладает наркотическим действием.

Все производства ПВХ пожаро- и взрывоопасны, поэтому отделения полимеризации располагают в одном здании, а центрифуги, сушилку, узлы рассева и хранилища — в другом. Порошки ПВХ менее опасны при хранении. Нижний предел взрываемости пыли (фракция 250 мкм) для ПВХ и сополимеров ВХ составляет, г/м³:

ПВХ	100
Сополимеры	
ВХ — ВА	47,8
ВХ — ВДХ	500
ВХ — ММА	96

Все сточные воды (6—8 т на 1 т ПВХ) подвергают биологической очистке после отстаивания и отделения осадка унесенного ПВХ.

ПВХ и сополимеры ВХ являются безвредными веществами, если из них полностью удален остаточный винилхлорид. При их горении выделяются токсичные вещества.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕСТКОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Поливинилхлорид является аморфным термопластичным полимером со слабой регулярностью. Полимер обладает значительной полидисперсностью: степень полимеризации его фракций колеблется в пределах 100—2500. Молекулярная масса промышленных марок составляет 40 000—150 000.

ПВХ растворяется в хлорированных углеводородах, смеси ацетона с бензолом, диоксане, циклогексаноне, метилэтилкетоне и др. Растворимость полимера уменьшается с повышением молекулярной массы.

При нагревании выше 140 °С начинается разложение ПВХ, сопровождающееся выделением хлористого водорода, что затрудняет его переработку, так как температура текучести полимера равна 150—160 °С. Переработка ПВХ производится при 140—180 °С. Разложение полимера сопровождается изменением окраски (от желтой до коричневой) и ухудшением растворимости. ПВХ изменяется также под действием света («стареет»). Причиной окрашивания ПВХ следует считать появление сопряженных двойных связей в цепях макромолекул:

$$\sim CH_2—CHCl—CH_2—CHCl\sim \xrightarrow[-2HCl]{} \sim CH=CH—CH=CH\sim$$

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

Все стабилизаторы по их действию можно разделить на четыре группы. К первой группе относятся вещества, которые адсорбируют выделяющийся хлористый водород и таким образом предотвращают его каталитическое действие. Вторая группа включает нейтрализующие вещества, вступающие в химическое взаимодействие с выделяющимся хлористым водородом, а третья и четвертая группы состоят из веществ, предотвращающих действие кислорода и ультрафиолетового света на ПВХ.

Наиболее важны неорганические и металлорганические вещества, которые, являясь термостабилизаторами, предохраняют ПВХ от разложения в условиях переработки при повышенных температурах. Они также способствуют более длительному сохранению свойств материала при эксплуатации изделий. Из неорганических стабилизаторов наиболее известны фосфит свинца $PbHPO_3$, карбонат свинца $PbCO_3$, основной карбонат свинца $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, свинцовый глет PbO, свинцовый сурик Pb_3O_4, карбонат натрия Na_2CO_3, силикаты натрия Na_2SiO_3 и свинца $PbSiO_3$, фосфаты натрия Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4. К металлорганическим соединениям, применяемым в качестве стабилизаторов — акцепторов хлористого водорода, относятся металлические мыла (соли жирных кислот): кальциевые, стронциевые, магниевые, цинковые, свинцовые, кадмиевые и бариевые.

Органические стабилизаторы включают меламин, производные мочевины и тиомочевины, эпоксисоединения и т. п.

Эффективность стабилизаторов зависит от их дисперсности (чем больше активная поверхность, тем сильнее стабилизирующее действие), от тщательности распределения в массе полимера и от присутствия в композиции других компонентов.

Опыт применения различных стабилизаторов показал, что один какой-то стабилизатор не может быть экономически и технически удовлетворительным для всех условий переработки полимера и эксплуатации изделий. Поэтому применяется смесь различных стабилизаторов. Так, термостабилизаторы обычно совмещают со светостабилизаторами (метил-, фенил- или β-бутоксиэтилсалицилатом), которые поглощают ультрафиолетовые лучи. Повышению светостойкости ПВХ способствуют также оловоорганические соединения (дибутилдилаурат олова, дибутилмалеинат олова и др.).

Винипласт обладает высокой химической стойкостью к действию кислот, щелочей, бензина, масел, спиртов. Он является антикоррозионным материалом в интервале температур от 0 до 60 °С, имеет хорошие диэлектрические свойства, легко подвергается различной механической обработке (формованию, сварке). Недостатки винипласта — низкие термостабильность и морозостойкость. При длительной эксплуатации (особенно при изменении температуры) происходит ухудшение механических свойств винипласта. Для их улучшения ПВХ совмещают с каучуками, хлорированными полиолефинами, АВС-сополимерами и др. Ударная вязкость таких материалов повышается в 10 раз.

Основные свойства винипласта и пластиката приведены ниже:

	Винипласт	Пластикат
Плотность при 20 °С, кг/м³	1380—1400	—
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	35—63	15—25
при изгибе	100—120	—
Относительное удлинение, %	10—50	200—350
Ударная вязкость, кДж/м²	10—50	—
Твердость по Бринеллю, МПа	150—160	—
Температура размягчения по Вика, °С	90—95	—
Морозостойкость, °С	до —10	от —15 до —50
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65—80	—
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,1—3,4	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,015—0,050	—
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	10^{12}—10^{14}	—
объемное, Ом·м	10^{12}—10^{13}	10^{11}—10^{12}
Электрическая прочность, МВ/м	15—35	—

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

Пленочный винипласт применяют для упаковки лекарств и пищевых продуктов, для изготовления обложек книг и папок, долгоиграющих небьющихся грампластинок, для электротехнических целей.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МЯГКОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Свойства ПВХ можно изменять в широких пределах путем введения пластификаторов, различных добавок, а также в результате химической модификации. ПВХ совмещается с рядом полимерных пластификаторов: насыщенными полиэфирными смолами, акрилонитрильными каучуками, эпоксидными и фенолоформальдегидными смолами. Продукты совмещения ПВХ с фенолоформальдегидными новолачными смолами носят название фенолитов.

Особо важное значение для переработки и применения ПВХ имеет совместимость его с низкомолекулярными пластификаторами, которые придают материалу гибкость, снижают хрупкость при низких температурах, облегчают условия переработки и увеличивают срок службы изделий.

По совместимости с ПВХ пластификаторы делятся на три группы. Пластификаторы первой группы («истинные пластификаторы») включают вещества, практически неограниченно совмещающиеся с полимером: диоктилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, дибутилфталат, диизооктилфталат, дикаприлфталат, динонилфталат, тритолилфосфат, триксилилфосфат. Пластификаторы второй

группы хуже совмещаются с ПВХ, но они придают ему некоторые специальные свойства, в частности стойкость к воздействию низких температур, и обычно применяются в сочетании с пластификаторами первой группы. К ним относятся следующие пластификаторы: полипропиленадипинат, полипропиленсебацинат, дибутиладипинат, дибутилсебацинат, диизобутилсебацинат, диизооктилсебацинат, триоктилфосфат. Пластификаторы третьей группы — «модификаторы» (хлорированные воски и высококипящие ароматические фракции нефти) не совмещаются с ПВХ. Они вводятся в полимер лишь в присутствии истинных пластификаторов.

Надежность пластификатора в значительной степени определяется его способностью длительное время удерживаться в полимере. Он может выделяться в результате испарения, миграции, экстрагирования растворителями и так называемого выпотевания, когда количество введенного пластификатора превышает предел совместимости. Высшие фталаты и фосфаты в сочетании с большинством пластификаторов второй группы достаточно устойчивы. Наименее летучи полимерные пластификаторы, которые одновременно и менее подвержены миграции (т. е. выделению из пластиката при контакте с другими полимерными материалами).

Пластифицированный ПВХ имеет высокие электроизоляционные свойства, обладает атмосферостойкостью, влагонепроницаемостью, бензо- и маслостойкостью, негорючестью и хорошей эластичностью. Физико-механические и диэлектрические свойства пластиката (см. стр. 75) можно изменять в широких пределах в зависимости от содержания пластификаторов и наполнителей, а также от молекулярной массы исходного полимера. Большое влияние на свойства пленок оказывает температура: с понижением температуры они становятся жесткими и хрупкими.

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

Пластифицированный ПВХ также используется для изготовления искусственной кожи (обивочной, обувной, одежной и др.), которую получают путем нанесения паст на хлопчатобумажные ткани с помощью специальных машин (шпрединг-машин). Пасты готовят смешением 100 ч. (масс.) эмульсионного ПВХ, 50 ч. (масс.) пластификатора и пигментов. В качестве пластификаторов применяют дибутилфталат, смеси дибутилфталата с дибутиладипинатом и др.

В смеситель с Z-образной мешалкой загружают пластификатор, пигмент, просеянный на сите и тщательно растертый в краскотерке, и ПВХ. Массу перемешивают 40—60 мин при 40—50 °С и дважды пропускают через вертикальную трехвалковую краскотерку для получения однородной вязкой пасты. Ткань подают на шпрединг-машину, где она разглаживается и на нее наносится слой пасты толщиной 0,35—0,60 мм. После этого ткань поступает в термокамеру шпрединг-машины, имеющую три зоны обогрева:

Зона	I	II	III
Температура, °С	190—205	207—210	220—250

По выходе из термокамеры на горячий слой ПВХ наносят рисунок путем тиснения гладким прижимным и гравированным валками. Готовый материал на намоточной машине сматывается в рулоны по 50—55 м. Такой материал устойчив к температурным воздействиям в пределах от —35 до 70 °С, к действию воды, керосина, бензина и масла. Поверхностная плотность искусственной кожи составляет 400—1000 г/м², а прочность при растяжении полоски 20 × 100 мм 1—3,6 МПа. Применяется искусственная кожа в качестве обивочного материала (сиденья в автобусах, легковых машинах, троллейбусах, электропоездах и др.), для изготовления галантерейных товаров (чемоданов, портфелей, сумок), обуви и других изделий.

Поливинилхлоридные пасты используются в производстве полых изделий (игрушек, мячей) и некоторых типов пенопластов.

Пластифицированный ПВХ, содержащий наполнители и красители, широко применяется для изготовления линолеума, плитки, профильных изделий. Линолеум — листовой материал шириной 1000—2000 мм и толщиной 1,2—5 мм. Он может быть разрезан на плитки различных размеров или сварен в ковры. Его делают одно- и многоцветным, с гладкой, рифленой или тисненой лицевой поверхностью. По структуре линолеум изготовляют как без подосновы, так и на подоснове (на тканевой и войлочной основе).

Поливинилхлоридный линолеум, плитки и ковры для покрытия полов изготовляют тремя способами: промазкой, вальцово-каландровым и экструзионным. В зависимости от применяемого способа изменяется и рецептура композиций. Обычно на 30—65 ч. (масс.) ПВХ берут 13—18 ч. (масс.) пластификатора (диоктилфталата или дибутилфталата) и 15—50 ч. (масс.) наполнителей (талька, мела, известняка, асбеста) и других добавок (красителей, пигментов, стабилизаторов и т. п.).

Самый простой, дешевый и самый старый способ — промазка. В настоящее время операции смешения компонентов, нанесения пасты, термической обработки и каландрования механизированы и автоматизированы. Производительность современной поточной линии составляет 10—12 м/мин, т. е. 1 млн. м² линолеума в год.

Вальцово-каландровый способ позволил поднять производительность до 18 м/мин ленты линолеума с одного каландра, но он энергоемок вследствие использования сложного и дорогого

оборудования (роторные смесители, четырехвалковые каландры и др.). Для изготовления многослойного и теплозвукоизоляционного линолеума необходимо устанавливать дополнительное оборудование для дублирования пленок и приклеивания поливинилхлоридной пленки к войлочной основе.

Экструзионный способ производства рулонного линолеума основан на непрерывном выдавливании (экструзии) композиции в виде пленки со скоростью 1—2 м/мин. Этот наименее производительный метод применяется для получения двухслойного линолеума путем подачи композиций для верхнего и нижнего слоя двумя экструдерами через общую плоскощелевую головку.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПЕНОПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Плиточный пенопласт выпускают в виде плит размером не менее 500 × 500 × 35 мм от белого до желтого цвета. Пенополивинилхлорид негорюч, имеет небольшую теплопроводность, незначительно изменяющуюся во влажной атмосфере, низкую кажущуюся плотность, хорошие звукоизоляционные свойства. Плиты можно эксплуатировать при температурах от —70 до 70 °С. Они устойчивы к действию воды, масел, кислот, щелочей, а также плесени. Основные свойства плиточных пенопластов приведены ниже:

Кажущаяся плотность, кг/м³	50—360
Разрушающее напряжение при сжатии перпендикулярно плоскости плиты, МПа	0,4—1,5
Водопоглощение, кг/м²	0,2—0,3
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,024—0,048

Пенополивинилхлорид используют в качестве тепло- и звукоизоляционного материала в строительной технике, судо- и авиастроении, машиностроении, вагоностроении. Он применяется также как легкий заполнитель армированных конструкций при изготовлении плавучих средств и амортизационных устройств, в обувной промышленности.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Хлорированный ПВХ — перхлорвинил, являющийся более теплостойким полимером, чем ПВХ, получают хлорированием полимера газообразным хлором в хлорированных углеводородах при 100—115 °С. Выделяют хлорированный ПВХ смешением теплого раствора с водой при 90 °С. Перхлорвинил содержит 60—68% Cl (ПВХ — 56,8% Cl); по внешнему виду — это мелкий порошок белого или бледно-желтого цвета, хорошо растворимый в кетонах, сложных эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах. Его строение может быть представлено формулой: $[—CH_2—CHCl—CHCl—CHCl—CH_2—CHCl—]_n$.

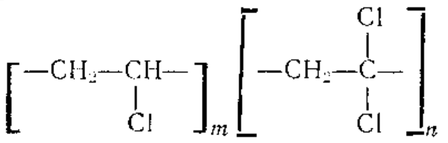
Перхлорвинил обладает высокой химической стойкостью к хромовой смеси, царской водке, фосфорной кислоте, растворам гипохлорита и перманганата калия, аммиака, едких щелочей до 50 °С, серной и соляной кислот до 50 °С и другим агрессивным средам. Термостойкость перхлорвинила невысока. Уже при 100—105 °С он размягчается, поэтому эксплуатационным пределом считают температуру 85 °С. Разрушающее напряжение при растяжении достигает 65—75 МПа, а относительное удлинение 4—5%.

Перхлорвинил применяется для изготовления лаков и эмалей для антикоррозионной защиты машин, аппаратов, металлических конструкций, морских и речных судов, сельскохозяйственных машин, вагонов; труб для транспортировки жидких отходов производств, для систем водоочистки и канализации; волокна «хлорин», применяемого для получения фильтровальных тканей, транспортерных лент, спецодежды, лечебного белья; в электротехнической промышленности и др.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА

С целью модификации некоторых свойств ПВХ (растворимости, термостабильности, адгезии, текучести и др.) проводится его сополимеризация с различными непредельными соединениями. Наиболее широко применяются сополимеры ВХ с винилиденхлоридом (ВДХ) и винилацетатом (ВА).

Сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом. Сополимеры ВХ с ВДХ имеют строение:

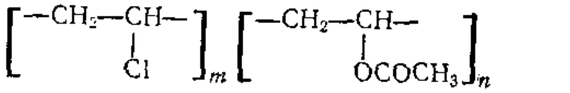


В технике их получают эмульсионным методом. Свойства сополимеров, в частности растворимость, прочность при растяжении, удлинение, зависят от состава. Наибольшее значение приобрели сополимеры, содержащие 40 и 85% ВДХ. Они обладают прочностью, малой горючестью, химической стойкостью к кислотам и многим растворителям (спиртам, бензину, четыреххлористому углероду, скипидару, маслам и эфирам), а также к действию озона и солнечных лучей. По свойствам они близки ПВХ, но имеют меньшую температуру размягчения и легче перерабатываются в изделия. Сополимеры имеют молекулярную массу от 20 000 до 100 000 и обладают плотностью 1400—1500 (до 40% ВДХ) и 1600—1800 кг/м³ (до 85% ВДХ). Латексы применяют для пропитки тканей, ковровых изделий, изготовления лаков, красок и эмалей, пригодных для внутренней окраски кают, покрытия аккумуляторов, шахтерских ламп, оборудования и наружных металлических конструкций на химических заводах.

Из сополимеров, содержащих 85% ВДХ, изготовляют трубы, патрубки, тройники, вентили, корпуса электрических батарей и аккумуляторов. Их применяют в производстве медицинских инструментов и деталей текстильных машин, для изготовления методом экструзии пленок для упаковки химических товаров и

пищевых продуктов. Пленки обладают разрушающим напряжением при растяжении 50—100 МПа и относительным удлинением 30—40%.

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом. Сополимеры ВХ с ВА обычно содержат 2—20% ВА и имеют следующее строение:



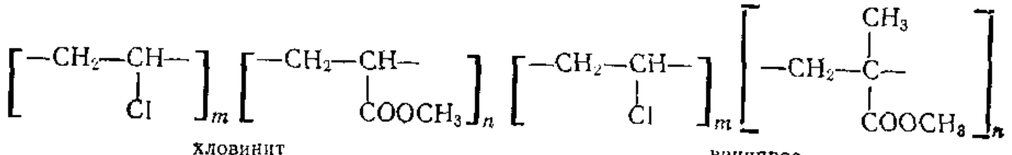
Получают сополимеры в эмульсии, суспензии или в растворителе при температурах 45—70 °С по технологии изготовления ПВХ. Они обладают прочностью, эластичностью, водостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами:

Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	42—64
изгибе	85—100
сжатии	70—85
Теплостойкость,°С	61—75

Химическая стойкость у сополимеров ВХ с ВА (особенно стойкость к концентрированным кислотам и щелочам) ниже, чем у ПВХ.

Сополимеры ВХ с ВА легче перерабатываются в изделия, чем ПВХ, так как ВА выступает как внутренний пластификатор. В зависимости от содержания ВА сополимеры делят на четыре группы. Первая группа сополимеров (2—6% ВА) по свойствам близка ПВХ и легче перерабатывается в изделия, если введен пластификатор. Сополимеры используются для получения прозрачных листов и пленок, электроизоляции, искусственной кожи. Вторая группа сополимеров (9—12% ВА) перерабатывается в твердые и прозрачные изделия без введения пластификатора. Из них изготовляют трубы, листы и пленки для упаковки пищевых продуктов. Сополимеры третьей группы (12—16% ВА) наиболее распространены, так как хорошо перерабатываются в изделия, легко растворяются и совмещаются с другими полимерами. Их главное назначение — изготовление грампластинок. В наполненном виде они применяются для изготовления плиток для полов, красок и эмалей. Четвертая группа сополимеров (20% ВА и выше) находит ограниченное применение, в основном для производства клеев и покрытий в сочетании с другими полимерами (эфирами целлюлозы, фенолоформальдегидными и другими смолами).

Сополимеры винилхлорида с метилакрилатом (хловинит) и метилметакрилатом (винипроз). Хловинит и винипроз получают в эмульсии. Их строение представлено ниже:



хловинит

винипроз

Хловинит, содержащий до 20% МА, применяется для изготовления листовых материалов, шлангов для электроизоляции кабеля, прокладочных жгутов. Винипроз, содержащий до 50% ММА, используется в производстве матированных и прозрачных листов. Первые предназначаются для снятия копий с планов и вычерчивания чертежей, а вторые — для защиты фотосхем, светокопировальных работ, в картографии.

Глава IV

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Полимеры и сополимеры фторированных непредельных углеводородов (фторопласты, фторлоны) относятся к малотоннажным продуктам, но благодаря своим уникальным свойствам они являются исключительно ценными материалами для многих отраслей техники. Фторопласты применяют там, где нужен комплекс положительных свойств: высокие термостойкость и морозостойкость, отличная химическая стойкость и атмосферостойкость, прекрасные диэлектрические свойства в широком интервале температур и т. д.

Мировое производство фторопластов составляет примерно 18 тыс. т, причем 90% общего потребления приходится на политетрафторэтилен (ПТФЭ). Из других фторопластов наибольшее значение приобрели сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ГФП), винилиденфторидом (ВДФ) и этиленом, поливинилиденфторид (ПВДФ), поливинилфторид (ПВФ) и политрифторхлорэтилен.

ПТФЭ обладает самым широким диапазоном рабочих температур: от —273 до 250 °С. Важнейшие области применения: машиностроение (подшипники скольжения, поршневые кольца, транспортерные ленты и т. п.), радио- и электротехника (теплостойкая и морозостойкая электроизоляция), химическая промышленность (уплотнения, трубопроводная арматура, насосы, мембраны, футеровочный материал), ядерная техника, авиастроение, космическая техника и др.

Среди сополимеров фторированных непредельных углеводородов имеются каучуки, выдерживающие температуру до 200 °С и обладающие атмосферостойкостью, химической стойкостью, стойкостью к действию микроорганизмов, негорючестью и способностью к переработке принятыми для каучуков методами. Сополимеры применяются для изготовления труб и шлангов, мембран, уплотнений, огнезащитной одежды, электроизоляции.

Фторопласты из-за повышенной стоимости мономеров и необходимости тщательной их очистки от кислорода, приводящего к

взрывоопасному процессу разложения, а также из-за сложности проведения технологического процесса (повышенное давление, значительное выделение тепла при полимеризации мономеров) менее доступны, чем многие полимеры.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СУСПЕНЗИИ И ЭМУЛЬСИИ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4, фторлон-4), получаемый полимеризацией тетрафторэтилена, является полностью фторированным полиэтиленом следующего строения:

$$[-CF_2-CF_2-]_n$$

Тетрафторэтилен (ТФЭ) $CF_2=CF_2$ — бесцветный газ без запаха (см. табл. IV. 1) получают пиролизом дифторхлорметана в серебряной или платиновой трубе при 600—800 °С по реакции:

$$2CF_2HCl \longrightarrow CF_2=CF_2 + 2HCl$$

Чистый ТФЭ легко полимеризуется при хранении. Поэтому в него добавляют ингибиторы (бутилмеркаптан, третичные амины и др.). С кислородом воздуха образует окись ТФЭ. При инициировании образуется ПТФЭ. Реакция протекает с большой скоростью и при значительном выделении тепла (126 кДж/моль).

В технике производство высокомолекулярного ПТФЭ осуществляют полимеризацией ТФЭ в водной суспензии и эмульсии. В растворе обычно готовят полимеры с низкой молекулярной массой, используемые в качестве масел и смазок, или низкомолекулярные жидкие вещества, например фторированные спирты $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$, где $n = 1 \div 6$, пригодные для получения гидроперфторкарбоновых кислот — эмульгаторов эмульсионной полимеризации.

Процесс производства ПТФЭ полимеризацией ТФЭ в воде под давлением до 10 МПа в присутствии инициатора, но без применения эмульгатора, носит название суспензионного. Он состоит из следующих стадий: загрузка компонентов в автоклав, полимеризация ТФЭ, выделение, промывка и сушка полимера (рисунок).

В автоклав *1*, предварительно продутый азотом, который не содержит кислорода, загружают деионизированную воду, инициатор (персульфат калия) и регулятор pH среды (буру). Затем после охлаждения и вакуумирования в автоклав вводят ТФЭ и при перемешивании поднимают температуру до 70—80 °С. Реакция протекает под давлением 4—10 МПа. Обычно за 1 ч при 80 °С образуется 85—90% ПТФЭ. После окончания процесса автоклав охлаждают, не вступивший в реакцию ТФЭ вытесняют азотом, суспензию полимера в воде подают на центрифугу *2* и отделяют жидкую фазу. ПТФЭ собирают в бункер *3*, измельчают в дробилке *4*, многократно промывают горячей водой и после центрифугирования в центрифуге *5* сушат в сушилке *6* при 150 °С. ПТФЭ представляет собой белый, непрозрачный, рыхлый волокнистый порошок.

Ниже приведены типовые рецептуры суспензионной (I) и эмульсионной (II) полимеризации тетрафторэтилена и суспензионной полимеризации трифторхлорэтилена (III), ч. (масс.):

	I	II	III
Тетрафторэтилен	100	100	—
Трифторхлорэтилен	—	—	100
Вода	300—1000	300—1000	100—200
Инициатор	0,15—1,0	0,15—1,0	0,01—0,5
Регулятор pH среды	0,6—1,5	0,6—1,5	0,3—1,5
Эмульгатор	—	0,5—2,0	—
Фосфат железа(II)	—	—	0,01—0,5
Бисульфит натрия	—	—	0,01—0,5

Введение в водную суспензию ПТФЭ поверхностно-активных веществ в количестве 9—12% приводит к получению более концентрированных суспензий, содержащих 50—65% полимера.

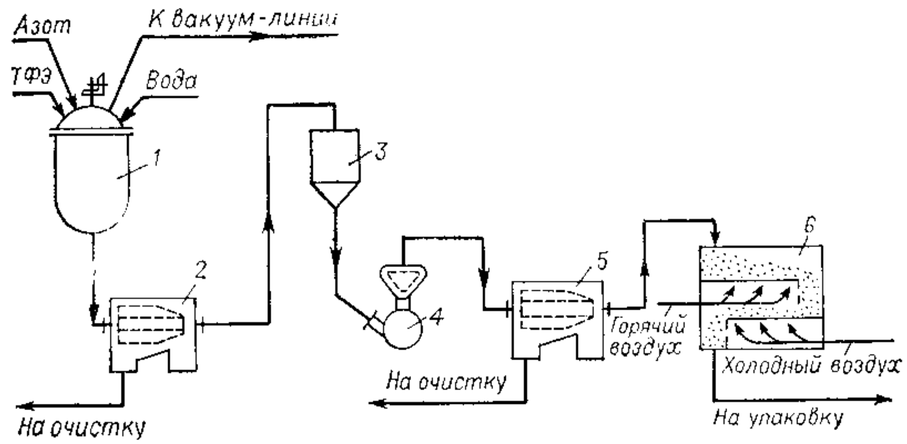


Схема производства политетрафторэтилена в суспензии.
1 — автоклав; *2*, *5* — центрифуги; *3* — бункер порошка; *4* — дробилка; *5* — сушилка.

При эмульсионном способе получения ПТФЭ полимеризацию ТФЭ проводят в воде в присутствии эмульгатора (аммониевой или калиевой соли перфторкарбоновой или моногидроперфторкарбоновой кислоты) и инициатора при 55—70 °С и давлении до 7 МПа в течение 25 ч. В результате реакции образуется латекс полимера в воде, содержащий частицы диаметром 0,1—1,0 мкм. Концентрирование латекса и выделение полимера после разрушения эмульсии позволяет получить тонкодисперсный порошок.

Сополимеры ТФЭ с ВДФ, ГФП, ТФХЭ и этиленом получают по аналогичным схемам.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРОВ ТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНА В СУСПЕНЗИИ

Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ, фторопласт-3, фторлон-3), получаемый полимеризацией ТФХЭ, имеет следующее строение:

$$[-CF_2-CFCl-]_n$$

Трифторхлорэтилен (ТФХЭ) $CF_2=CFCl$ готовят дехлорированием 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана (фреона-113) порошком цинка в спиртовой среде при 40 °С:

$$CF_2Cl—CFCl_2 + Zn \longrightarrow CF_2=CFCl + ZnCl_2$$

Газообразный и жидкий ТФХЭ (см. табл. IV. 1) взаимодействует с кислородом воздуха при комнатной температуре и обычном давлении в отсутствие света, образуя соединения, которые после гидролиза дают щавелевую кислоту, фтористый и хлористый водород и небольшое количество перекиси. Соприкосновение ТФХЭ с водой приводит к образованию продуктов гидролиза, содержащих ионы фтора и хлора.

ТФХЭ полимеризуется в массе, органическом растворителе и водной среде. Во всех случаях образующиеся высокомолекулярные продукты выпадают из раствора, так как они не растворяются ни в жидком мономере, ни в других растворителях. Наиболее широко применяют два последних метода, причем полимеризацией в растворителе обычно получают низкомолекулярные продукты (масла), а высокомолекулярный полимер готовят полимеризацией ТФХЭ в водной среде (суспензионный метод). На скорость процесса большое влияние оказывает pH среды, которая должна быть в пределах 2,5—4,0.

Технологический процесс производства ПТФХЭ осуществляется по схеме, описанной для ПТФЭ. Типичная рецептура окислительно-восстановительной полимеризации ТФХЭ приведена на стр. 83. Полимеризация протекает при 20—35 °С и давлении 0,3—1,7 МПа, конверсию доводят до 80—90%. Инициаторами являются персульфаты, перекись водорода, *трет*-бутилпербензоат и др. После удаления непрореагировавшего ТФХЭ реактор разгружают, ПТФХЭ, представляющий собой белый порошок, отделяют от водной среды, промывают несколько раз горячей водой и сушат. Размолом порошка в органических жидкостях получают суспензии как нестабилизированные (например, в спирте, в смеси спирта и ксилола), так и стабилизированные (например, в смеси спирта и воды) с добавкой поверхностно-активных веществ.

Сополимеры ТФХЭ с ВДФ, ГФП и этиленом получают аналогичным образом.

Низкомолекулярный ПТФХЭ готовят полимеризацией ТФХЭ в хлороформе при 100—150 °С в присутствии перекисей. Хлороформ является не только средой, но и переносчиком цепи, снижающим молекулярную массу полимера.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛФТОРИДА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛФТОРИДА В ЭМУЛЬСИИ

Поливинилфторид, получаемый полимеризацией винилфторида в эмульсии, имеет следующее строение:

$$[—CH_2—CHF—]_n$$

Винилфторид (ВФ) $CH_2=CHF$ готовят из ацетилена и фтористого водорода при 150—160 °С. Катализатором служит окись цинка (или $HgCl_2$), нанесенная на активированный уголь:

$$CH\equiv CH + HF \longrightarrow CH_2=CHF$$

ВФ — бесцветный газ (см. табл. IV. 1), легко полимеризующийся в эмульсии при нагревании в присутствии радикальных инициаторов (перекиси лауроила, ацетилциклогексилсульфонила, дизопропилпероксикарбоната и др.) и эмульгаторов (карбоксиметилцеллюлозы и др.).

Схема процесса получения ПВФ, а также сополимеров ВФ с ТФЭ и другими непредельными соединениями аналогична схеме получения ПТФЭ. ПВФ выпускают в виде белого порошка.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА В СУСПЕНЗИИ

Поливинилиденфторид (ПВДФ), получаемый полимеризацией ВДФ, имеет следующее строение:

$$[—CH_2—CF_2—]_n$$

Винилиденфторид (ВДФ) $CH_2=CF_2$ готовят отщеплением хлора от 1,2-дихлор-2,2-дифторэтана цинком при 145 °С в среде растворителя (диметилацетамид и др.):

$$CH_2Cl—CClF_2 + Zn \longrightarrow CH_2=CF_2 + ZnCl_2$$

ВДФ — бесцветный газ (см. табл. IV. 1), полимеризующийся при 60—100 °С в водной суспензии в присутствии радикальных инициаторов.

Схема процесса получения ПВДФ подобна схеме получения ПТФЭ. Эмульсионный полимер обладает более низкими свойствами, чем суспензионный, который отличается узким молекулярно-массовым распределением, пониженной разветвленностью и большой чистотой.

Выпускают ПВДФ в виде белого порошка, дисперсии в органических растворителях (смеси диметилфталата с диизобутилкетоном) и в растворе диметилацетамида. Из сополимеров наибольшее распространение получили сополимеры с ТФХЭ и ГФП.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФТОРОПЛАСТОВ

Фторированные непредельные углеводороды относятся к категории взрывоопасных веществ, так как с кислородом воздуха образуют взрывоопасные смеси (табл. IV. 1). При хранении все фторсодержащие мономеры легко присоединяют кислород и образуют взрывоопасные соединения. Полимеризация мономеров в присутствии инициаторов протекает интенсивно с большим выделением тепла. При недостаточном его отводе из зоны реакции процесс становится неуправляемым и может закончиться взрывом. Фторсодержащие мономеры обладают токсическим действием, раздражают слизистую оболочку дыхательных путей, глаз и носоглотки. Полимеры и сополимеры фторсодержащих мономеров — безвредные вещества, но во время их термоокислительного разложения

происходит выделение токсичных веществ (окиси углерода, фтористого водорода, фторфосгена, перфторизобутилена и др.).

ТАБЛИЦА IV.1

Технические свойства фторированных непредельных углеводородов

Свойства	ТФЭ	ТФХЭ	ГФП	ВФ	ВДФ
Молекулярная масса . . .	100,2	116,47	150,03	46,02	64,04
Температура, °С					
плавления	—142,5	—158,2	—156,2	—160,5	—117
кипения	—76,3	—28,4	—29,4	—72,2	—84
самовоспламенения . .	—	600	510	—	480
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	13,4—46,4	28,5—35,2	—	—	5,8—20,3
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	20	8	5,0	30	50

Для создания безопасных условий труда производства фторопластов вынесены в специальные помещения, выполненные во взрывобезопасном исполнении. Загрузка компонентов в реакторы, проведение реакций полимеризации и сополимеризации, отгонка непрореагировавших мономеров осуществляются дистанционно с пультов управления. Мерой защиты от возможных взрывов является тщательное удаление кислорода из аппаратов, реакторов и трубопроводов, автоматическое регулирование температуры реакций, возможность быстрого охлаждения аппаратов и снятие избыточного давления с помощью предохранительных устройств (мембран и др.).

С целью защиты работающих от возможного отравления токсичными веществами производственные помещения оборудуются эффективной приточно-вытяжной вентиляцией, местными отсосами воздуха, устройствами для аварийной вентиляции, а работающие обеспечиваются индивидуальными средствами (противогазами, масками, респираторами), ежедневно получают нейтрализующие средства (молоко, специальное питание), имеют укороченный рабочий день и дополнительный отпуск.

Во всех помещениях, где производится переработка фторопластов в изделия (спекание порошка, сплавление частиц из суспензии, литье под давлением, прессование, экструзия, сварка, механическая обработка (на металлорежущих станках резанием, снятием стружки — ленты, сверлением и т. п.) кратность обмена воздуха должна быть не менее 5. Опасной является концентрация продуктов разложения фторопластов 0,001%.

При использовании аэрозолей предельно допустимая концентрация ПТФЭ в воздухе производственных помещений составляет 10 мг/м³.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

ПТФЭ — белый, непрозрачный термопластичный полимер, выпускаемый как в виде тонкого или волокнистого порошка, так и в виде водной суспензии, содержащей 50—65% тонкодисперсного порошка. Этот полимер обладает уникальным комплексом физических и химических свойств. Он не растворяется ни в одном из известных органических растворителей и по химической стойкости превосходит все известные материалы (золото, платину, стекло, фарфор, эмаль, специальные стали и сплавы). Он стоек ко всем минеральным и органическим кислотам, щелочам, окислителям, газам и другим агрессивным средам. Разрушение ПТФЭ наблюдается лишь при действии расплавленных щелочных металлов (и растворов их в аммиаке), элементарного фтора и трехфтористого хлора при повышенных температурах. Вода не смачивает фторопласт-4 и не оказывает никакого воздействия на него при самом длительном испытании.

ПТФЭ — кристаллический полимер, содержащий 45—85% кристаллической фазы и плавящийся при 327 °С. Степень кристалличности оказывает влияние на физико-механические свойства полимера, но все же он является термостойким и теплостойким, сохраняющим свои рабочие свойства в пределах от —273 до +250 °С. При 327 °С исчезает кристаллическая фаза и ПТФЭ превращается в аморфный прозрачный материал с высокой вязкостью расплава, что требует специальных методов переработки этого полимера в изделия. При 450 °С начинается заметная деструкция ПТФЭ, сопровождающаяся выделением ТФЭ и других продуктов.

Физико-механические свойства ПТФЭ (табл. IV.2) достаточно высоки, хотя многие пластмассы превосходят его по прочности. Но из всех пластмасс только ПТФЭ сохраняет все свойства в таком широком интервале температур.

ПТФЭ обладает низким коэффициентом трения 0,05—0,27, мало изменяющимся почти до температуры плавления. Введение в полимер различных неорганических материалов (кокса, графита, стеклянного волокна и др.) позволяет повысить его жесткость и твердость.

ПТФЭ широко применяют для изготовления антифрикционных изделий (подшипники, втулки и др.), уплотнительных материалов при работе в агрессивных средах (ленты, прокладки, сальниковые набивки), электро- и радиотехнических изделий (конденсаторная и электроизоляционная пленка, пластины, кольца, диски, лакоткань, фольгированный стеклотекстолит и др.), покрытий по металлам и керамике, пенопластов для фильтрования агрессивных жидкостей, волокна и тканей.

Ряд свойств ПТФЭ (растворимость, перерабатываемость в изделия) изменяют путем сополимеризации с другими мономерами: этиленом, ГФП, ВДФ. Сополимеры используются в тех же областях техники, что и ПТФЭ, но могут быть переработаны в изделия

ТАБЛИЦА IV.2

Физико-механические свойства фторопластов

Свойства	ПТФЭ	ПТФХЭ	ПВФ	ПВДФ
Плотность при 20° С, кг/м³	2140—2250	2080—2160	1380—1400	1770—1800
Разрушающее напряжение, МПа				
при растяжении незакаленного материала	14—25	35—40	50—60	45—60
изгибе	11—14	60—80	80—90	80—100
сжатии	20	60—65	—	90—100
Относительное удлинение при разрыве, %	250—500	20—40	70—150	40—100
Ударная вязкость, кДж/м²	170—190	20—160	100	160—190
Твердость по Бринеллю, МПа	30—40	100—130	100—120	130—150
Температура размягчения по Вика, °С	110	130	—	140—160
Диэлектрическая проницаемость при 10^{10} Гц	1,9—2,2	2,3—3,0	5,0—5,9	8,0—9,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^{10} Гц	0,0002—0,0003	0,01—0,015	0,009—0,02	0,016—0,019
Удельное электрическое сопротивление				
поверхностное, Ом	10^{17}	10^{17}	—	—
объемное, Ом·м	10^{15}	10^{16}	$4 \cdot 10^{11}$—$7 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{10}$—10^{12}
Электрическая прочность при толщине образца 4 мм, МВ/м	25—27	13—15	25	14—16

методами прессования, литья под давлением и экструзии, могут свариваться и склеиваться. Ассортимент антифрикционных, электроизоляционных и химически стойких изделий при этом значительно расширился.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРОВ ТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНА

ПТФХЭ — прозрачный термопластичный полимер, выпускаемый в виде порошка. Это кристаллический полимер, содержащий до 80—85% кристаллической фазы. ПТФХЭ на холоду не растворяется в органических растворителях, но при 150 °С растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах. При 208—210 °С ПТФХЭ плавится и переходит в вязкотекучее состояние. Физико-механические свойства полимера (см. табл. IV.2) сильно зависят от молекулярной массы и степени кристалличности и снижаются с повышением температуры. Химическая стойкость высока, хотя и ниже, чем у ПТФЭ. Методами прессования, литья под давлением и экструзии из ПТФХЭ изготовляют электро- и радиодетали

(панели, цоколи радиоламп, муфты, переключатели и др.), мембраны и клапаны для измерительных приборов, прокладки, втулки, седла и тарелки клапанов для химического машиностроения, рукавные и плоские пленки для печатных схем, транспортерных лент, термокопировальных аппаратов, изоляции проводов и для упаковки реактивов, медикаментов и др.

Сополимеры ТФХЭ с этиленом, ГФП и ВДФ применяются для изготовления труб, шлангов, пленки и листов для работы в агрессивных средах, тары для хранения и транспортировки кислот и различных жидкостей, антикоррозионных, антиадгезионных и антифрикционных покрытий.

Низкомолекулярные полимеры ТФХЭ (масла и воски) служат в качестве противоизносных присадок к минеральным и синтетическим маслам, а также для смазки кранов, вентилей, насосов и компрессоров.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФТОРИДА, ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА

ПВФ — прозрачный термопластичный кристаллический полимер, выпускаемый в виде белого порошка с температурой плавления 190—198 °С. Этот полимер сочетает высокую прочность (см. табл. IV.2) с отличной стойкостью к атмосферным воздействиям и с хорошей адгезией к металлам, дереву, пластмассам, строительным материалам. Диэлектрические показатели его хуже, чем у других фторопластов. Чаще всего ПВФ применяют в виде пленочного материала в химической промышленности и в строительстве для антикоррозионной и декоративной отделки наружных и внутренних стен зданий, промышленных сооружений, общественных учреждений, вагонов, самолетов. Пленку готовят методом экструзии и из раствора полимера в диметилсульфоксиде, бутиролактоне или диметилфталате.

ПВДФ — прозрачный термопластичный полимер, выпускаемый в виде тонкого или волокнистого порошка белого цвета, а также в виде суспензий в смеси спирта с диметилформамидом. По сравнению со всеми другими фторопластами он обладает наиболее высокими механическими свойствами (см. табл. IV.2) и наилучшей перерабатываемостью в изделия методами литья под давлением и экструзии. ПВДФ плавится при 170—171 °С, степень его кристалличности достигает 60—65%. Благодаря прочности, износостойкости, жесткости и устойчивости к ползучести, стабильности размеров изделий в широком интервале температур, хорошей радиационной и химической стойкости ПВДФ используется для изготовления труб и деталей трубопроводов для транспортировки агрессивных жидкостей, облицовочных материалов для емкостей, насосов, вентилей, клапанов, электроизоляции проводов и защитных покрытий для электротехнического оборудования, лакотканей

в производстве слоистых материалов и пленок для упаковки реактивов, медикаментов и других препаратов.

Термостойкий и химически стойкий полимер, сочетающий эластичность с высокой прочностью и хорошей растворимостью, получают сополимеризацией ВДФ с ГФП. Его применяют для получения термостойких лаковых покрытий, а также пленок методом полива 15—20%-ного раствора в кетонах или сложных эфирах. Пленки и покрытия предназначены для изоляции проводов, изготовления мембран, прокладок и других изделий.

Глава V

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ ПЛАСТМАСС

Поливинилацетатные пластмассы (поливинилацетат, сополимеры винилацетата, поливиниловый спирт, поливинилацетали и поливинилкетали) находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Доля их в общем объеме производства пластмасс по отдельным странам составляет примерно 13% в Японии, более 5% в США и около 5% в ФРГ.

Важнейшее значение среди этого типа полимеров имеют поливинилацетат (в основном, в виде дисперсии), поливиниловый спирт и поливинилбутираль. Наибольшее применение получили поливинилацетатные дисперсии низкой и средней вязкости, содержащие 50% полимера в воде, и сополимеры винилацетата с этиленом, дибутилмалеинатом и другими мономерами. Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) войдет в число крупнотоннажных пластических масс. Производство ее характеризуется минимальным материало-энергетическим индексом: на 1 т готовой продукции расходуется 0,53 т полупродуктов и топлива, в том числе 0,4 т винилацетата. ПВАД используется в производстве строительных материалов (36%), лакокрасочной (18%), мебельной и целлюлозно-бумажной промышленности (12%), в других отраслях народного хозяйства (34%).

Значительное количество поливинилацетата (ПВА), получаемого в растворе, перерабатывается в поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилбутираль (ПВБ). Производство ПВС относится к энергоемким производствам: на 1 т ПВС расходуется примерно 18 т электрической и тепловой энергии (в эквиваленте условного топлива). Но применение ПВС в литейном производстве в качестве связующего при изготовлении стержневых смесей и в текстильной промышленности в качестве шлихтующего препарата для отделки хлопковых, вискозных и химических волокон позволяет получать значительный экономический эффект. При этом ПВС высвобождает большое количество пищевого сырья (растительных масел и крахмала).

Винилацетат (ВА) получается присоединением уксусной кислоты к ацетилену (старый способ) или к этилену (новый способ):

$$CH{\equiv}CH + CH_3COOH \xrightarrow{Zn(CH_3COO)_2 \text{ на акт. угле; } 160-240\ ^\circ C} CH_2{=}CH(OCOCH_3)$$

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3COOH + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{PdCl_2 + CuCl_2 + CuCl + CH_3COONa} CH_2{=}CH(OCOCH_3) + H_2O$$

В 1975 г. мировое производство ВА превысило 1,5 млн. т. Половина всего выпускаемого мономера падает на Японию, где большая часть ВА перерабатывается в ПВС.

ВА обычно хранят в присутствии ингибитора (гидрохинона и др.). Очищенный мономер при 20 °С полимеризуется очень медленно, особенно в присутствии кислорода воздуха, резко замедляющего процесс. Но при добавлении инициаторов радикального типа скорость полимеризации резко возрастает и сопровождается большим выделением тепла (89,5 кДж/моль).

ВА легко полимеризуется по радикальному механизму в растворе, в эмульсии, в суспензии и в массе, причем наибольшее распространение получили первые два способа:

$$n CH_2{=}CH(OCOCH_3) \longrightarrow \left[-CH_2-CH(OCOCH_3)-\right]_n$$

ВА, содержащий третичный атом углерода, при повышенных температурах и высокой конверсии имеет тенденцию к образованию разветвленных полимеров вследствие передачи цепи от растущего радикала к мономеру или неактивному полимеру:

$$\dot{R} + CH_2{=}CH(OCOCH_3) \longrightarrow \begin{cases} RH + CH_2{=}C^{\bullet}(OCOCH_3) \\ RH + CH_2{=}CH(OCO\dot{C}H_2) \end{cases}$$

где $\dot{R}$ — растущий полимерный радикал.

При дальнейшей полимеризации возникают разветвления:

$$\dot{R} + CH_2{=}C^{\bullet}(OCOCH_3) \longrightarrow R-CH_2-C(\sim)(OCOCH_3)$$

А

$$\dot{R} + CH_2{=}CH(OCO\dot{C}H_2) \longrightarrow R-CH_2-CH(OCOCH_2\sim)$$

Б

Передача цепи неактивному полимеру приводит к тем же структурам А и Б.

Скорость обрыва растущих цепей в результате передачи цепи выше скорости обрыва, происходящего в результате других процессов. Вследствие легкости передачи цепи очень трудно получить ПВА линейного строения с высокой молекулярной массой. Это подтверждается понижением степени полимеризации ПВА после гидролиза. При гидролизе ПВА (структуры Б) все разветвления должны отщепляться и степень полимеризации ПВС должна снижаться.

Уменьшение числа разветвлений в полимере достигается прекращением реакции полимеризации при низких конверсиях (50—60%), проведением процесса в растворителе и добавлением регуляторов (меркаптанов, альдегидов и др.).

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В РАСТВОРЕ

Полимеризация ВА в растворе — наиболее распространенный процесс, так как в этом случае получают раствор полимера, пригодный для применения в виде клея и лака, а также для перера-

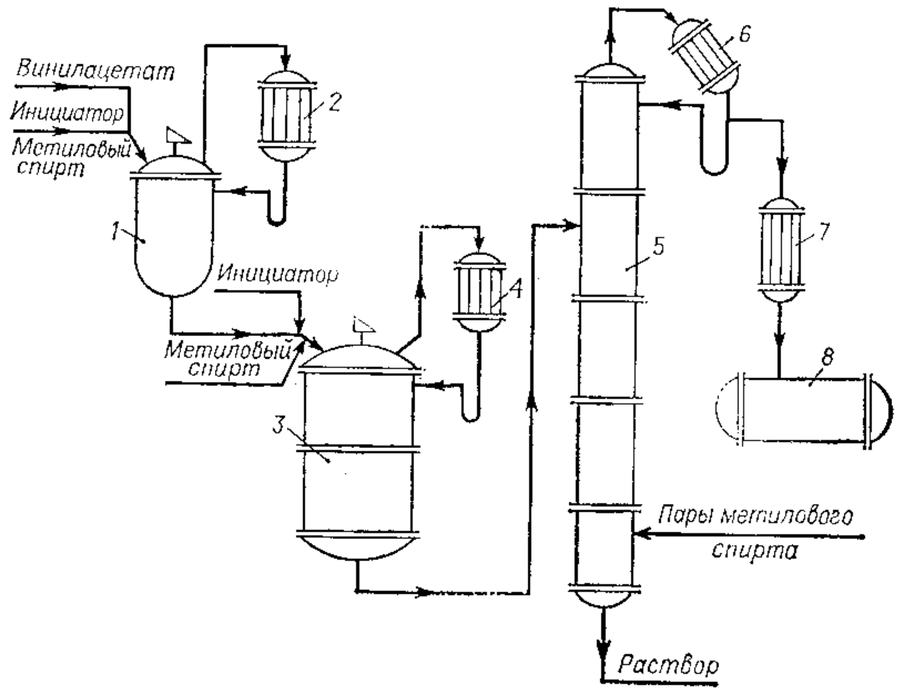


Рис. V.1. Схема производства поливинилацетата в растворе непрерывным методом:
1, 3 — реакторы; *2, 4* — обратные холодильники; *5* — ректификационная колонна; *6, 7* — холодильники; *8* — приемник.

ботки в поливиниловый спирт. Чаще всего этот процесс осуществляют в метиловом или этиловом спирте, ацетоне, этилацетате и метилацетате периодическим или непрерывным методом. Процесс доводят как до практически полной конверсии (95—96%), так и до неполной конверсии (50—60%).

Непрерывные методы. Полимеризация ВА, смешанного с растворителем (метиловым спиртом и др.), инициатором (динитрилом азобисизомасляной кислоты и др.) и регулятором молекулярной массы, осуществляется в двух каскадно расположенных реакторах (рис. V.1). ВА и все другие компоненты (см. таблицу) из мерников непрерывно поступают в реактор *1* объемом 5—10 м³, снабженный мешалкой, обратным холодильником *2* и рубашкой для обогрева и охлаждения. Полимеризацию проводят в атмосфере

Рецептуры получения ПВА, ч. (масс.)

Компоненты	В растворе		В эмульсии		В суспензии
			латексная	дисперсная	
Винилацетат	100	100	100	100	100
Метиловый спирт	70	—	—	—	—
Этиловый спирт	—	100—1000	—	—	—
Вода	—	—	100—150	150—200	100—300
Олеат калия	—	—	0,1—0,5	—	—
Поливиниловый спирт	—	—	—	5—7	0,1—1,0
Динитрил азобисизомасляной кислоты	0,03—0,5	—	—	—	—
Перекись бензоила	—	0,1—0,5	—	—	0,5—1,0
Перекись водорода 30%-ная	—	—	0,5—1,5	1,0—2,5	—
Сульфат железа (II)	—	—	—	0,0005—0,0015	—
Пропионовый альдегид	—	0,01—0,3	—	—	—
Уксусная кислота	—	—	—	0,1—0,2	—

азота в течение 4 ч при 60—70 °С до 30—35%-ной конверсии ВА. Нормы загрузки компонентов в реактор *1*, % (об.):

Винилацетат	95
Растворитель	5
Инициатор	0,03

Вязкий раствор непрерывно стекает в реактор *3*, в который вводится дополнительное количество инициатора (до 0,06—0,08%) и основное количество метилового спирта (до 30%-ного содержания ВА и ПВА). Процесс проходит при 68—70 °С до общей конверсии ВА 60—65%. Общее время полимеризации 8—10 ч. Реактор *3* объемом 10—15 м³ колонного типа также снабжен обратным холодильником *4*, мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения.

Раствор ПВА в метиловом спирте и непрореагировавшем ВА дополнительно разбавляется метиловым спиртом и непрерывно подается в ректификационную колонну *5* для отгонки ВА в смеси с метиловым спиртом. Смесь охлаждается в холодильниках *6* и *7* и собирается в приемнике *8*.

В нижнюю часть колонны подаются пары метилового спирта, которые способствуют уносу ВА. 25—30%-ный раствор ПВА в метиловом спирте вытекает из колонны в сборник для последующей переработки в ПВС и поливинилацетали.

Периодические методы. Полимеризация ВА проводится в алюминиевых, никелевых или эмалированных реакторах при непрерывном перемешивании и температуре кипения растворителя или ВА. Реакционная смесь состоит из ВА, растворителя (метилового спирта, этилового спирта, метилацетата, этилацетата и др.), инициатора (перекиси бензоила, динитрила азобисизомасляной кислоты) и иногда регулятора молекулярной массы (пропионового альдегида). Реакция продолжается 12—18 ч при 55—65 °С. Полученный

раствор ПВА (лак) либо применяется самостоятельно, либо используется для переработки в ПВС.

Самостоятельное применение имеют бесцветные и прозрачные растворы ПВА в этиловом спирте (этилацетате или ацетоне), содержащие 20—50% полимера и отличающиеся не только концентрацией основного вещества, но и вязкостью раствора и молекулярной массой полимера. Одно из основных требований к ним — отсутствие свободного винилацетата — летучего и токсичного вещества.

Полимеризацией ВА в метиловом спирте (или метилацетате) получают ПВА, предназначенный для переработки в ПВС. В реактор объемом 10—20 м³, снабженный обратным холодильником, якорно-лопастной мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения, загружают ВА, метиловый спирт и инициатор. Иногда компоненты вводят в реактор не полностью, а частично (например, 70% ВА и 25—35% метилового спирта), а через некоторое время добавляют оставшееся количество ВА и по мере загустевания смеси порциями растворитель. Полимеризацию проводят при температуре кипения реакционной смеси до тех пор, пока количество непрореагировавшего ВА не снизится до 2—3% (метод полной конверсии). После этого отгоняют оставшийся мономер.

При использовании метода неполной конверсии отгоняют непрореагировавший ВА при конверсии 50—60% (из метилового спирта ВА отгоняется в виде азеотропа).

Для получения твердого ПВА из раствора удаляют растворитель и остаточный мономер (в вакууме, острым паром), а расплавленный полимер с помощью шнека или сжатого воздуха продавливают через щель. Выходящую ленту ПВА охлаждают, нарезают на полоски и затем на куски.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В ЭМУЛЬСИИ

Процесс полимеризации ВА в водной эмульсии нашел широкое применение. В качестве эмульгирующих и суспендирующих агентов используются различные мыла, соли жирных сульфокислот и водорастворимые полимеры: поливиниловый спирт без ацетатных групп или с 5—25%-ным содержанием ацетатных групп, метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза. Инициатором служит перекись водорода, персульфат аммония или калия. Процесс может быть осуществлен как периодическим, так и непрерывным способом. Для поддержания pH среды добавляют буферные соединения (бикарбонат натрия, уксусную кислоту и др.).

Качество эмульсий зависит как от входящих в них компонентов, так и от метода приготовления (порядка введения компонентов и технологии их смешения). Различают два типа эмульсий: мелкодисперсные (латексные) с размером частиц 0,05—0,5 мкм и крупнодисперсные (дисперсные) с размером частиц 0,5—10 мкм.

Поливинилацетатные дисперсии получают при использовании поливинилового спирта и перекиси водорода как периодическим

так и непрерывным методом. Обычно процесс полимеризации осуществляют в кислой среде при pH 2,8—3,0 (что достигается добавлением уксусной кислоты) в атмосфере азота. ВА и перекись водорода можно добавлять порциями в 2—3 приема. Обычно на 100 ч. (масс.) ВА берут от 1,0 до 2,5 ч. (масс.) 30%-ной перекиси водорода (см. таблицу).

Периодический процесс проводят в реакторе (эмалированном или из нержавеющей стали) при непрерывном перемешивании и температуре 65—75 °С в течение 1,5—3 ч. В эмульсии обычно остается непрореагировавший ВА (от 0,5 до 1,5% в зависимости от технологического режима), который удаляют вакуумированием. По окончании полимеризации эмульсию охлаждают до 40 °С и переводят в другой аппарат, в котором ее смешивают с различными компонентами (смолами, пластификаторами и т. п.). Смеситель снабжен мешалкой и змеевиком для нагревания и охлаждения смеси. Пластификаторы (дибутилфталат, трикрезилфосфат) впрыскиваются в перемешиваемую эмульсию с помощью форсунок в течение 3—4 ч или добавляются в виде заранее приготовленной эмульсии в воде. После перемешивания эмульсию пропускают через фильтр и сливают в полиэтиленовые или металлические бочки, покрытые изнутри парафином.

ПВАД имеют плотность 1020—1030 кг/м³, pH 4,0—5,5, содержание полимера около 50%, вязкость при 20 °С 50—500 мПа·с. Партии ПВАД с более высокой вязкостью применяются для изготовления красок, а с меньшей вязкостью — для пропитки бумаги и изготовления искусственной кожи. Пластифицированная ПВАД содержит 5—35% пластификатора (например, дибутилфталата).

Непрерывный метод производства ПВАД осуществляется в трех реакторах-полимеризаторах, расположенных ступенчато (каскадно) для подачи дисперсии самотеком и снабженных обратными холодильниками, мешалками и нагревательным устройством. В каждом реакторе последовательно происходит полимеризация ВА при температурах:

I	80—85 °С (интенсивное кипение)
II	70—75 °С
III	65—70 °С

Из последнего реактора дисперсия с содержанием ВА 0,5—0,8% поступает в аппарат-стандартизатор для охлаждения до 20—30 °С и нейтрализации 20—25%-ным водным раствором аммиака до pH 4,5—5,5. В стандартизаторе до нужного значения доводятся вязкость ПВАД и содержание ПВА (по сухому остатку), и в нее вводят пластификатор.

ПВАД хорошо разбавляется водой и растворяется в спиртоводной смеси. Пластифицированная дисперсия может храниться при температурах от 5 до 40 °С; при более низкой температуре полимер коагулирует и вновь не диспергируется. Непластифицированная дисперсия замерзает при температуре —15 °С и ниже и

восстанавливает свои свойства при оттаивании. ПВАД выпускают низкой, средней и высокой вязкости, но можно готовить их и в виде сухого порошка, что экономически целесообразно в случае длительного хранения и дальних перевозок.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В СУСПЕНЗИИ

Суспензионный метод производства ПВА является периодическим. Рецептура (см. таблицу) включает неионогенный водорастворимый защитный коллоид (обычно ПВС как полностью омыленный, так и содержащий 5—25% ацетатных групп), инициатор или смесь инициаторов, растворимых в мономере (перекись бензоила или лауроила и др.).

По одному из вариантов процесс осуществляют в реакторе объемом 5—10 м³. В реактор загружают водную фазу (раствор ПВС в воде) и затем при перемешивании мономерную фазу (ВА с растворенным инициатором). При этом ВА диспергируется в воде в виде мелких капель. При непрерывном перемешивании и постепенном повышении температуры от 60—65 до 90—95 °С в течение 2—6 ч происходит полимеризация.

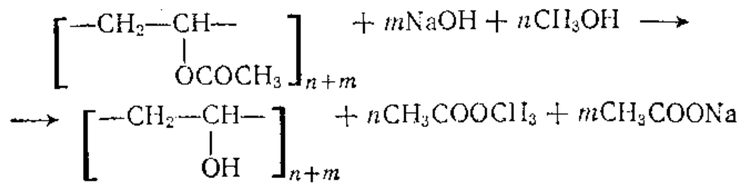
Образовавшаяся суспензия представляет собой смесь частиц ПВА сферической формы диаметром 0,1—2,0 мм («бисер»), диспергированных в воде. После охлаждения суспензии до 20—30 °С частицы ПВА отделяют от воды на центрифуге, промывают водой от ПВС и сушат в сушилках при 50—70 °С.

Суспензионный ПВА различают в основном по вязкости молярного раствора, которая находится в пределах 10—100 мПа·с. Он хорошо растворяется в спирте, ацетоне, этилацетате, бензоле и толуоле и используется для изготовления клеев и лаков.

При суспензионной полимеризации образуется полимер с более высокой молекулярной массой (до 200 000), чем в растворе. Скорость процесса возрастает с увеличением концентрации инициатора и температуры реакции. Скорость перемешивания влияет не только на размер частиц суспензии, но и на скорость полимеризации ВА: с повышением скорости перемешивания уменьшается средний размер частиц и падает скорость процесса.

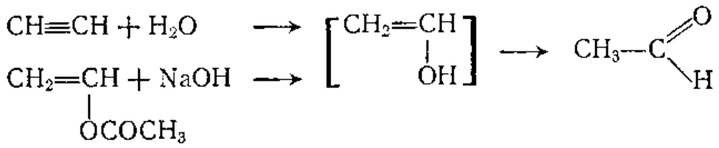
ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Поливиниловый спирт получают в промышленности омылением ПВА, растворенного в метиловом спирте или метилацетате, в присутствии щелочи или кислоты. Наиболее распространен каталитический алкоголиз ПВА, протекающей по схеме:



Скорость этого процесса и физическое состояние образующегося ПВС определяется модулем ванны (массовым соотношением ПВА : метиловый спирт) и интенсивностью перемешивания реакционной смеси. Интенсивность процесса заметно понижается при наличии воды и повышается с ростом температуры.

Виниловый спирт до сих пор не выделен в чистом виде, так как в момент получения происходит его изомеризация в ацетальдегид:



ПВС нерастворим в метиловом спирте, поэтому по мере увеличения содержания в нем гидроксильных групп (60% превращенных ацетатных групп) он выпадает из реакционной смеси в виде тонкого порошка, мелких гранул или геля в зависимости от модуля ванны. Дальнейшее омыление протекает гетерогенно, причем лучше, если ПВС осаждается в виде порошка.

В промышленности получили распространение как периодические, так и непрерывные методы производства ПВС. Выбор того или иного метода определяется назначением ПВС и объемом его производства.

Технологический процесс производства ПВС периодическим методом заключается в омылении ПВА, отжиме, промывке и сушке порошка рис. V. 2.

28—33%-ный раствор ПВА в метиловом спирте поступает в реактор омыления *1* объемом 20—40 м³, снабженный якорно-лопастной мешалкой, рубашкой и обратным холодильником *2*. Омыление проводится 6—8%-ным метанольным раствором едкого натра, который вводится в реактор *1* порциями в несколько приемов. Обычно на 100 моль ПВА добавляют 1,1 моль щелочи. Для лучшего протекания процесса реакционную смесь разбавляют метиловым спиртом, подаваемым в реактор *1*, до модуля ванны 1 : 3,5 ÷ 1 : 3,7. Ниже приведена примерная рецептура омыления ПВА, ч. (масс.):

ПВА	100
Метиловый спирт . . .	350—370
Едкий натр	0,51

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 метиловом спирте. Изменение модуля ванны в первую очередь сказывается на характере порошка ПВС: чем меньше метилового спирта, тем крупнее частицы ПВС. Крупный порошок плохо отмывается от следов щелочи.

Суспензию ПВС в смеси метилового спирта и образовавшегося метилацетата подают на центрифугу *3* для отделения от жидкой фазы и промывки свежим метиловым спиртом. Порошок ПВС

направляют в сушилку *4* (например, вакуум-гребковую), где он сушится при 40—55 °С и давлении 0,02—0,03 МПа до содержания летучих 2—4%, а затем просеивают и упаковывают. Смесь метилового спирта с метилацетатом поступает на регенерацию.

Порошкообразный ПВС имеет разнообразное применение, но если он предназначен для переработки в поливинилацетали, его растворяют в воде до отделения от метилового спирта. В реактор, содержащий суспензию ПВС в смеси метилового спирта и метил-

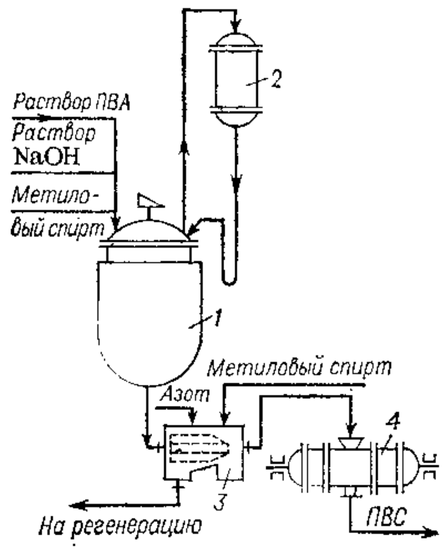


Рис. V.2. Схема производства поливинилового спирта периодическим методом:

1 — реактор омыления; *2* — холодильник; *3* — центрифуга; *4* — сушилка.

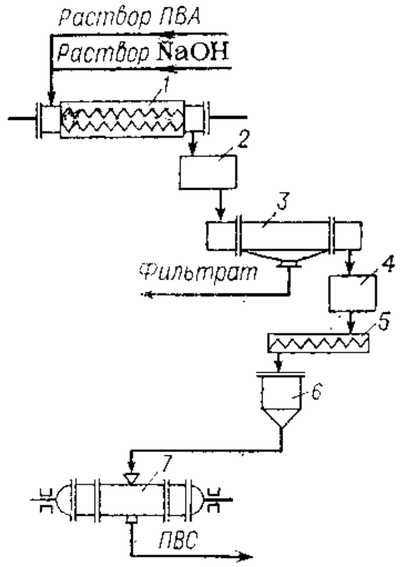


Рис. V.3. Схема производства поливинилового спирта непрерывным методом:

1 — двухшнековый аппарат для омыления; *2*, *4* — дробилки ножевого типа; *3* — шнековой отжимной аппарат; *5* — шнековый транспортер; *6* — бункер; *7* — вакуум-гребковая сушилка.

ацетата, при непрерывном перемешивании и температуре 60—70 °С добавляют порциями воду в таком количестве, чтобы получился 8—10%-ный раствор ПВС в воде. Более летучие растворители (метиловый спирт и метилацетат) полностью отгоняют при кипении смеси и затем передают на регенерацию. Водный раствор ПВС после фильтрования поступает на ацеталирование.

Технологический процесс производства ПВС непрерывным методом основан на омылении ПВА водным или водно-метанольным раствором щелочи. Он включает следующие стадии: омыление ПВА, дробление, отжим и промывка ПВС, сушка порошка (рис. V.3).

25%-ный раствор ПВА в метиловом спирте, нагретый до 50 °С, шестеренчатым насосом подается на омыление в горизонтальный двухшнековый аппарат-омылитель *1*, снабженный рубашкой для обогрева и шнеками, которые имеют по 18 витков и вращаются

навстречу друг другу с частотой 0,25 об/с. Длина шнеков до 3000 мм, наружный диаметр аппарата 350 мм. В аппарат *1* одновременно подают водно-метанольный раствор (91% метилового спирта, 6% воды и 3% NaOH) в таком количестве, чтобы модуль ванны по ПВА составил 1 : 3,5. Омыление ПВА при 50—60 °С продолжается 1—2 мин. Образующийся ПВС содержит 0,5—1,0% ацетатных групп. Производительность аппарата 270 кг/ч.

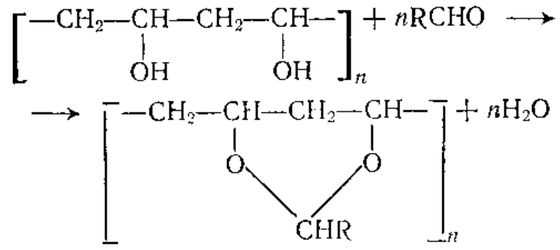
Суспензия ПВС непрерывно подается в дробилку *2*, а затем в шнековый отжимной аппарат *3*, фильтрат из которого после дополнительного фильтрования поступает в приемник и далее в аппарат для регенерации метилового спирта. ПВС из отжимного аппарата переводят в дробилку *4*, а затем шнековым транспортером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

Промышленностью выпускается два типа ПВС: полностью гидролизованный, содержащий 0,8—3% ацетатных групп, и не полностью гидролизованный, содержащий 8—27% ацетатных групп.

Остаточное содержание ацетатных групп оказывает сильное влияние на растворимость ПВС в холодной воде, на физико-механические и эксплуатационные свойства. ПВС различается также по молекулярной массе, которая изменяется от 10 000 до 100 000. Это проявляется в вязкости его 4%-ных водных растворов (6—65 мПа·с). Молекулярная масса ПВС зависит от молекулярной массы ПВА. Изменяя условия полимеризации ВА, можно приготовить как низкомолекулярный, так и высокомолекулярный полимер.

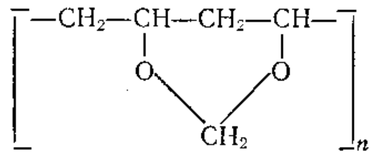
ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

Поливинилацетали — важнейшие производные ПВС. Их получают реакцией ацеталирования ПВС альдегидами (муравьиным, уксусным, масляным, фурфуролом) в присутствии катализатора (минеральной кислоты):

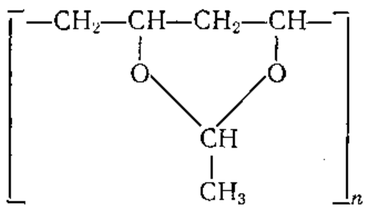


Процесс обычно проводят в водной среде (используется раствор ПВС), в которой образующийся поливинилацеталь не растворяется и поэтому выпадает в осадок. Скорость реакции зависит от температуры и кислотности среды, а степень ацеталирования — от соотношения компонентов, природы альдегида и продолжительности реакции. Наибольшей реакционной способностью обладают низшие альдегиды (муравьиный и уксусный).

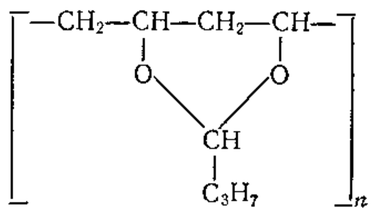
Промышленное применение получили поливинилформаль (ПВФ), поливинилэтилаль (ПВЭ), поливинилбутираль (ПВБ), а также смешанный ацеталь, образовавшийся при одновременном действии на ПВС формальдегида и ацетальдегида — поливинилформальэтилаль:



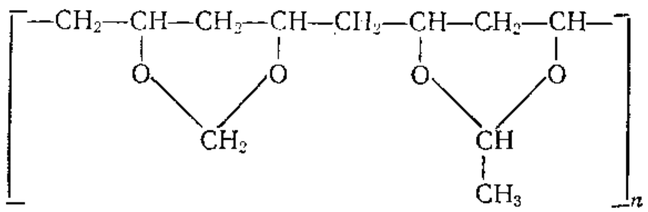
ПВФ



ПВЭ

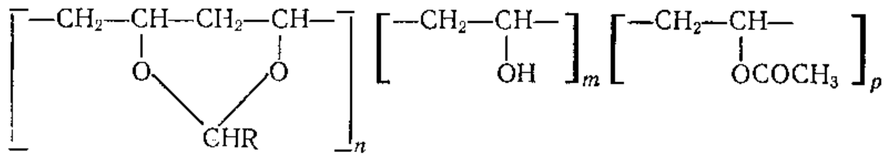


ПВБ



поливинилформальэтилаль

Все поливинилацетали, кроме ацетальных групп, содержат гидроксильные и ацетатные группы, поэтому их более точное строение может быть представлено формулой:



Поливинилацетали в промышленности получают периодическим способом в гетерогенной среде (в воде). Технологический процесс состоит из следующих стадий: растворение и ацеталирование ПВС, промывка, стабилизация и сушка ПВБ (рис. V. 4).

ПВС, если он поступает в порошке, растворяют в воде в аппарате *1* при 50—60 °С в течение 5—6 ч до получения 10%-ного раствора. Затем горячий раствор фильтруют на фильтре *2* и загружают в реактор (ацеталятор) *3*, представляющий собой эмалированный аппарат объемом 20 м³, снабженный рубашкой для обогрева и охлаждения и мешалкой.

После охлаждения раствора до 8—10 °С в ацеталятор подают масляный альдегид и 10—20%-ную соляную кислоту:

ПВС (в виде 10%-ного раствора)	1000
Масляный альдегид	60
Соляная кислота (37%-ная)	15

Ацеталирование проводят при постепенном повышении температуры от 8—10 до 30 °С (в течение 8 ч), а затем до 55 °С (в течение 4—5 ч). Образовавшийся ПВБ нерастворим в воде и выпадает в виде порошка.

Полученную суспензию ПВБ подают в промыватель *4*, в котором порошок отделяется от жидкой фазы и многократно промывается свежей водой при модуле ванны 1 : 8. Промывные воды не должны содержать соляной кислоты. Затем порошок промывают при 55 °С в течение 2 ч 0,02%-ным водным раствором едкого натра (стабилизация).

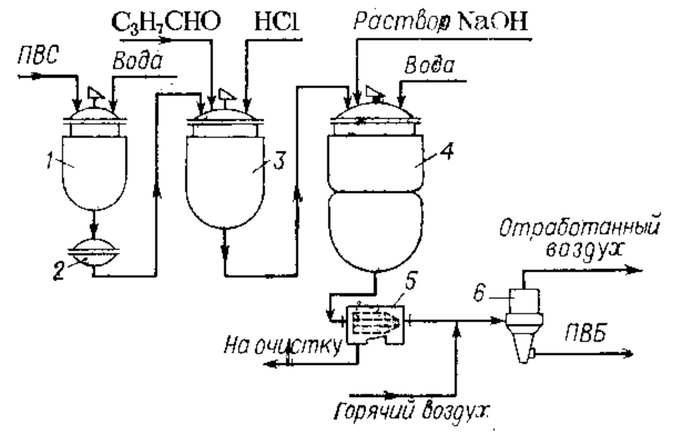


Рис. V. 4. Схема производства поливинилбутираля:

1 — аппарат для растворения ПВС; *2* — фильтр; *3* — ацеталятор; *4* — промыватель; *5* — центрифуга; *6* — сушилка аэрофонтанная.

После стабилизации суспензия ПВБ поступает в центрифугу *5*, где отжимается вода, а порошок с влажностью 30—40% направляется в аэрофонтанную сушилку *6* и сушится при температуре не выше 50 °С до остаточного содержания влаги 3%. Сухой порошок просеивают на вибрационном сите и упаковывают в тару. Отсев (остаток на сите) измельчают на молотковой мельнице и снова просеивают. Для получения гранул порошок полимера направляют в гранулятор, куда вводят пигменты и другие добавки. ПВБ выпускают нескольких марок, отличающихся молекулярной массой и содержанием бутиральных групп (40—48%).

Другие поливинилацетали получают по аналогичной схеме.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ ПЛАСТМАСС

Производства ПВА, ПВС и поливинилацеталей являются огне- и взрывоопасными. Исходные низкомолекулярные продукты (винилацетат, метиловый спирт, метилацетат, уксусный и масляный

альдегиды) — легкогорючие жидкости, а их смеси с воздухом взрывоопасны:

	Винилацетат	Метиловый спирт	Метилацетат
Молекулярная масса	86,09	32,04	74,08
Плотность при 20 °С, кг/м³	934,2	795	927
Температура, °С			
плавления (замерзания)	—84	—97,8	—98,7
кипения	72,5	64,7	57,3
вспышки	—8	8	—15
воспламенения	—8÷+28	13	—15÷10
самовоспламенения	380	464	470
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	2,5—17,5	6—34,7	3,6—12,8
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	10	5	100

Кроме того, эти вещества токсичны. ВА и альдегиды вызывают раздражение слизистой оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Метиловый спирт — яд, приводящий к тяжелым отравлениям при приеме внутрь (слепота, смерть). Отравление им также может происходить при вдыхании паров и всасывании через кожу.

Полимеры не ядовиты, но они горят и образуют взрывоопасные смеси с воздухом:

	ПВАД	ПВС	ПВФ
Температура самовоспламенения, °С	800	344	430
Нижний предел взрываемости пыли (фракция 250 мкм), г/м³	17	14	27,7

Поэтому в производстве поливинилацетатных пластмасс аппаратура должна быть хорошо герметизирована, а помещения оснащены эффективной приточно-вытяжной вентиляцией. Все оборудование должно быть во взрывобезопасном исполнении.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА

ПВА — аморфный полимер. Он бесцветен и прозрачен, не обладает запахом, не токсичен и устойчив к старению даже при воздействии солнечного света. Под действием водных растворов минеральных кислот и щелочей, особенно при нагревании, легко гидролизуется в ПВС.

ПВА — полярный полимер, хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, кетонах, сложных эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах, не растворяется в алифатических углеводородах, бензине, керосине, гликоле и глицерине.

Температура стеклования ПВА 28 °С, что определяет его текучесть на холоду. Температура размягчения зависит от молекулярной массы полимера и находится в пределах 60—90 °С. При нагревании до 170 °С и выше происходит выделение уксусной кис-

лоты, сопровождающееся образованием двойных связей в основной цепи.

Физико-механические свойства ПВА удовлетворительные, но они сильно ухудшаются с повышением температуры более 28 °С. Поэтому для изготовления изделий ПВА не применяется. Ниже приведены основные свойства ПВА, ПВС и ПВБ:

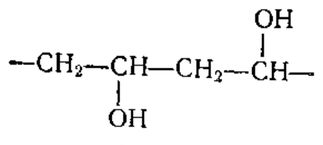
	ПВА	ПВС	ПВБ
Плотность, кг/м³	1180—1190	1200—1300	1110—1140
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	30—35	100—120	45—50
при изгибе	—	60—65	80—100
Относительное удлинение, %	80—100	0—3	15—25
Ударная вязкость, кДж/м²	5—8	4—6	60—100
Водопоглощение, %	3,0	—	0,4—0,6
Температура размягчения по Вика, °С	37—40	120—130	70—75
Теплостойкость по Мартенсу, °С	25—30	75—80	50—55
Диэлектрическая проницаемость, при 10^6 Гц	3,06	—	3,3—3,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,024	—	0,024
Удельное электрическое сопротивление			
поверхностное, Ом	10^{12}	—	$> 10^{14}$
объемное, Ом·м	—	—	$> 10^{12}$
Электрическая прочность, МВ/м	—	—	16

Самостоятельное применение ПВА получил в производстве лаков, красок и клеев, где он ценен благодаря своим адгезионным свойствам, эластичности, светостойкости и бесцветности. Но главное его назначение — производство ПВС и поливинилацеталей.

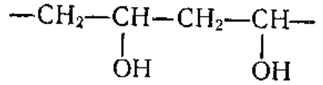
Сополимеры ВА с этиленом, винилхлоридом, эфирами малеиновой и акриловой кислот, получаемые традиционными методами в эмульсии и в растворе, применяют для изготовления красок, покрытий, клеев и пленочных материалов. По сравнению с ПВА сополимеры отличаются повышенной эластичностью, водо- и химической стойкостью, теплостойкостью.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

ПВС — порошок от белого до кремового цвета, растворимый в воде и стойкий к действию жиров и масел, кетонов, простых и сложных эфиров, алифатических, ароматических и хлорированных углеводородов. ПВС — кристаллический полимер с изотактической или синдиотактической структурой:



синдио-структура



изо-структура

Отличия в стереорегулярности ПВС проявляются в свойствах: плотности, степени кристалличности, температуре плавления, степени набухания и растворимости в воде и других показателях.

ПВС, содержащий менее 5% ацетатных групп, не растворяется в холодной воде, но легко растворяется при 60—70 °С. При содержании свыше 5% таких групп он хорошо растворяется в холодной воде При содержании 40% ацетатных групп ПВС теряет способность растворяться в холодной и горячей воде, но растворяется в водном метиловом спирте. При нагревании до 160—170 °С ПВС начинает темнеть, что сопровождается потерей растворимости в воде

Кроме воды растворителями ПВС при нагревании являются алифатические гликоли, глицерин, диметилформамид, этаноламин, фенол, мочевина, диметилсульфоксид.

ПВС вступает в реакции этерификации с образованием простых и сложных эфиров, а также конденсации с альдегидами и кетонами.

Физико-механические свойства ПВС удовлетворительные (см. стр. 103), но недостаточна его стойкость к ударным нагрузкам. Температура стеклования высокая 85 °С.

ПВС применяется для получения поливинилацеталей, волокна, клеев и пленочных упаковочных материалов. Он зарекомендовал себя как защитный коллоид в производстве эмульсий и суспензий полимерных материалов, для обработки текстильных материалов, в медицине и для других назначений.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

Поливинилацетали, как и ПВА, — аморфные термопластичные полимеры. В зависимости от строения они имеют разнообразные свойства. Чем выше молекулярная масса альдегида, используемого для ацеталирования ПВС, тем лучше эластичность ацеталя и растворимость в органических растворителях. Плохой растворимостью характеризуется только ПВФ, который растворяется в хлорированных углеводородах, уксусной и муравьиной кислотах. Другие поливинилацетали легко растворяются в этиловом и бутиловом спиртах, уксусной кислоте, пиридине и ароматических углеводородах.

ПВФ является наиболее жестким, теплостойким и прочным из поливинилацеталей, тогда как ПВБ (см. стр. 103) отличается высокой эластичностью, стойкостью к действию солнечного света, кислорода и озона, повышенной адгезией к металлам, стеклу и пластмассам.

ПВБ наиболее широко применяют в технике по сравнению с другими поливинилацеталями. Его главное назначение — изготовление небьющихся стекол для автомобилей, автобусов, самолетов. Из ПВБ, содержащего 15—40% пластификатора (диоктилсебацината и др.), получают методом экструзии пленки, которые используют в качестве промежуточного слоя для склеивания силикатных и пластмассовых стекол.

Растворы ПВБ в спирте — хорошие клеи. Совмещение их с резольными фенолоформальдегидными смолами (ФФС) позволяет получить не только термореактивные клеи (клеи БФ), переходящие при нагревании в неплавкое и нерастворимое состояние, но и связующие для производства стеклопластиков.

ПВБ используется для получения покрытий по днищам морских судов, а также металлическим изделиям и сооружениям, находящимся в воде, для декоративных и защитных покрытий по дереву, алюминиевым и магниевым сплавам, а также в производстве водоотталкивающих тканей.

ПВФ в смеси с различными ФФС применяют в качестве конструкционного клея для соединения изделий из металлов, для получения электроизоляционных покрытий по проволоке и в производстве пенопластов с высокими ударной вязкостью и модулем упругости при сжатии.

Поливинилформальэтилаль в смеси с ФФС находит применение в качестве лака для эмалирования медных электропроводов. ПВЭ используется для получения лаков, клеев и изделий, изготовляемых методами литья под давлением и экструзии. Материал обладает высокой стойкостью к истиранию и к атмосферным воздействиям.

Глава VI

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Простые виниловые эфиры составляют многочисленный класс ненасыщенных соединений общей формулы

$$CH_2{=}CH\\ |\\ OR$$

где R — алкильный, гидроксиалкильный или арильный радикал.

Из простых виниловых эфиров получают полимеры и сополимеры, обладающие повышенной эластичностью, адгезией и хорошей совместимостью с другими полимерами.

Мировое производство полимеров и сополимеров простых виниловых эфиров невелико и составило в 1975 г. примерно 50 тыс. т.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Простые виниловые эфиры получают винилированием спиртов ацетиленом в присутствии катализаторов (КОН, NaOH) при 140—180 °С:

$$CH{\equiv}CH + ROH \longrightarrow CH_2{=}CH\\ |\\ OR$$

Процесс осуществляют в реакторах под давлением периодическим или непрерывным методом. Винилалкиловые эфиры — бесцветные нейтральные жидкости с эфирным запахом, растворимые во многих органических веществах и нерастворимые в воде. Свойства их представлены ниже:

	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Плотность, кг/м³
Винилметиловый	5,5	—122	751,1
Винилэтиловый	35,7	—115	753,1
Винилпропиловый	65,5	—	767,8
Винилизопропиловый	55	—140	754,5
Винилбутиловый	93,8	—92	779,5
Винилизобутиловый	83,8	—112	768,2
Винил-*втор*-бутиловый	81,0	—	773,1
Винилизоамиловый	112,5	—	782,4
Винил-2-этилгексиловый	178	—100	810,2
Винилоктиловый	75 (1,6 кПа)	—	805,1

Винилалкиловые эфиры легко гидролизуются разбавленными растворами кислот, образуя ацетальдегид и соответствующий спирт. Инициаторы радикального типа, свет и тепло вызывают медленную полимеризацию их в низкомолекулярные полимеры. Ионные катализаторы приводят к быстрой полимеризации виниловых эфиров. Образующиеся полимеры в зависимости от условий реакции имеют разную молекулярную массу. Минеральные кислоты вызывают образование вязких полимеров с молекулярной массой 1000—10 000; $SnCl_4$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и галогениды других металлов приводят к получению полимеров с молекулярной массой до 1 000 000. В сополимеризацию по радикальному механизму винилалкиловые эфиры вступают легко, образующиеся сополимеры имеют высокую молекулярную массу.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

В промышленности производство полимеров и сополимеров винилалкиловых эфиров осуществляется периодическим способом в массе или в растворителях. Процесс проводится в реакторе, снабженном мешалкой, рубашкой для обогрева и охлаждения и обратным холодильником. Обычно полимеры простых виниловых эфиров получают по катионному механизму при температурах от +20 до —75 °С в присутствии $FeCl_3$, $SnCl_4$, $AlBr_3$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Так, поливинилбутиловый эфир готовят при 20—25 °С в присутствии хлорида железа(III), добавляемого в количестве 0,03—0,15% от массы мономера. Получают полимер в виде вязкой жидкости с молекулярной массой 4000—12 000. Поливинилизобутиловый эфир с молекулярной массой 100 000—1 000 000, обладающий повышенной кристалличностью, получают в гексане при —70 °С в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Аналогичным образом получают высокомолекулярный синдиотактический поливинил-*трет*-бутиловый эфир при температуре ниже —40 °С в этиловом спирте или в нитрометане.

Полимеры отмывают от катализатора водными или метанольными растворами щелочи и сушат от растворителей и непрореагировавшего мономера.

Сополимеры винилалкиловых эфиров со стиролом, метилметакрилатом, винилацетатом, акрилонитрилом, акриламидом, малеиновым ангидридом и другими мономерами получают обычным путем в присутствии перекисей и азосоединений. В зависимости от состава их применяют в различных отраслях техники. Все они являются твердыми и высокомолекулярными.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Простые виниловые эфиры — летучие легковоспламеняющиеся жидкости, образующие с воздухом взрывоопасные смеси:

Температура вспышки, °С	—5 ÷ —55
Температура самовоспламенения, °С	250—300
Пределы взрываемости винилбутилового эфира в смеси с воздухом, % (об.)	0,5—3,8

Поэтому при получении полимеров и сополимеров простых виниловых эфиров следует строго соблюдать правила техники безопасности для взрывоопасных производств.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Поливинилалкиловые эфиры в зависимости от типа полимера и молекулярной массы могут быть жидкими, твердыми и каучукоподобными продуктами. Все они хорошо растворяются во всех обычных растворителях, за исключением этилового спирта. Поливинилметиловый эфир легко растворяется в холодной воде, но при нагревании водного раствора выше 35 °С выпадает в осадок.

Полимеры винилалкиловых эфиров стойки к действию водных растворов кислот и щелочей даже при длительном нагревании. Они отличаются чрезвычайной клейкостью и высокой адгезией к стеклу, дереву, металлу, коже, ткани и другим материалам, которая повышается от поливинилметилового эфира к поливинилизобутиловому.

Вязкость полимеров в интервале температур от —50 до +200 °С изменяется мало, а повышение температуры до 200—250 °С вызывает лишь потемнение продукта.

Температура стеклования полимеров находится в пределах от —20 до +70 °С. Выше температуры стеклования поливинилалкиловые эфиры обычно размягчаются, превращаясь в вязкие жидкости или каучукоподобные вещества, что определяется степенью полимеризации. Свойства некоторых полимеров простых виниловых эфиров приведены в таблице.

Полимеры простых виниловых эфиров применяют для изготовления лаков, для обработки кожи и пропитки ткани, при производстве искусственной кожи, в качестве клеев, пластификаторов, загустителей смазочных масел и т. д.

Свойства поливинилалкиловых эфиров

Свойства	Поливинил-метиловый	Поливинил-этиловый	Поливинил-изобутиловый	Поливинил-бутиловый
Плотность, при 20 °С, кг/м³	1045	960	910	930
Показатель преломления n_D^{20}	1,467	1,454	1,452	1,455
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц . .	3,5	3,0	3,2	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$5 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{11}$	10^{12}	—

Сополимеры находят применение в качестве поверхностно-активных веществ (сополимер с акриламидом и малеиновым ангидридом), при изготовлении плавких клеев, бумаги и нетканых материалов, для отделки тканей и т. п.

Глава VII

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

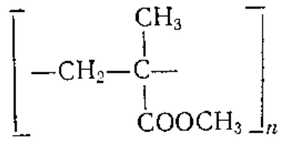
Акрилаты — обширный и разнообразный класс полимеров и сополимеров акриловой и метакриловой кислот, их эфиров, амидов и нитрилов. Высокомолекулярные соединения на основе производных акриловой кислоты известны под названием полиакрилатов, а на основе производных метакриловой кислоты — полиметакрилатов.

Наибольшее техническое значение имеют полимеры и сополимеры эфиров метакриловой кислоты (полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, сополимеры метилметакрилата), полиакрилонитрил и сополимеры акрилонитрила, полиакриламид и сополимеры эфиров акриловой кислоты (метилакрилат, этилакрилат, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат).

Полиметакрилаты занимают особое место среди современных термопластов благодаря ценному комплексу свойств: прозрачности, высокой стойкости к атмосферным воздействиям, стойкости к различным видам топлива и маслам, хорошим физико-механическим свойствам. Мировое производство их составляет около 4,5% от всего выпуска пластмасс. Высокая стоимость мономеров сдерживает их выпуск.

Обычно полиметакрилаты выпускают либо в виде листов (органическое стекло), либо в виде гранул (бисер, дробленый продукт), предназначенных для литья под давлением и экструзии. Листовые

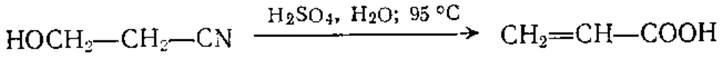
материалы — основной вид полиметакрилатов — получают методом блочной полимеризации в формах. В последние годы приобретает значение непрерывный процесс полимеризации и формования изделий в одном агрегате — реакторе-экструдере. Из полиметакрилатов самое широкое применение нашел полиметилметакрилат (ПММА):



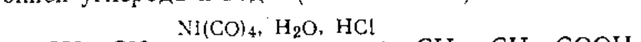
Разнообразие исходных непредельных соединений — производных акриловой и метакриловой кислот — позволяет получать на их основе ценные технические продукты, относящиеся не только к пластмассам, но и к каучукам, лакокрасочным материалам, клеям, синтетическим волокнам, поверхностно-активным веществам, флокулянтам и др.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИАКРИЛАТОВ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ

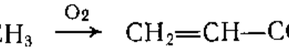
Акриловая кислота является простейшей ненасыщенной карбоновой кислотой. Ее получают из этиленциангидрина



из ацетилена, окиси углерода и воды (синтез Реппе)

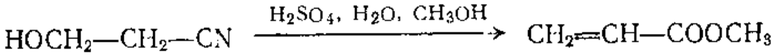


или каталитическим окислением пропилена кислородом воздуха:



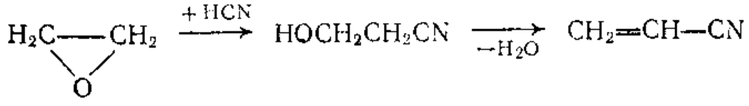
Акриловая кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, смешивающаяся с водой и органическими растворителями; ее физические свойства приведены в табл. VII.1. При добавлении перекисей и азосоединений акриловая кислота легко превращается в полимер.

Эфиры акриловой кислоты, как и кислоту, получают из этиленциангидрина и ацетилена, но часть воды заменяют соответствующим спиртом:

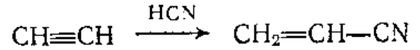


Другими способами получения эфиров акриловой кислоты являются этерификация акриловой кислоты спиртами и переэтерификация эфиров акриловой кислоты спиртами в присутствии катионитов или серной кислоты. Свойства некоторых эфиров акриловой кислоты указаны в табл. VII.1.

Акрилонитрил получают из окиси этилена и цианистого водорода



из ацетилена и цианистого водорода



из пропилена и аммиака в присутствии кислорода и катализатора

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{NH_3,\ O_2} CH_2{=}CH{-}CN$$

и из ацетальдегида и цианистого водорода:

$$CH_3{-}CHO \xrightarrow{HCN} HOCH_2CH_2CN \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2{=}CH{-}CN$$

Акрилонитрил — бесцветная весьма токсичная жидкость, смешивающаяся с большинством растворителей. В акрилонитриле растворяется 3,1% воды, а в воде — 7,3% акрилонитрила.

Акриламид получают гидролизом акрилонитрила, содержащего ингибитор, моногидратом серной кислоты при 100 °С в течение 30—45 мин:

$$CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{H_2SO_4,\ H_2O} CH_2{=}CH{-}CONH_2$$

После перекристаллизации (например, из бензола) акриламид представляет собой белый порошок, хорошо растворяющийся в воде, спиртах, ацетоне и других растворителях.

Метакриловая (α-метакриловая) кислота получается из ацетоциангидрина

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CN \xrightarrow{H_2SO_4,\ H_2O;\ 95\text{—}100\ ^\circ C} CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOH$$

или каталитическим окислением изобутилена кислородом:

$$CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOH$$

Эфиры метакриловой кислоты, как и эфиры акриловой кислоты, получают периодическим или непрерывным способом. Метилметакрилат (ММА) получают непрерывным способом. Сначала при 90 °С в течение 1—2 ч из ацетонциангидрина и серной кислоты (моногидрата) образуются промежуточные продукты реакции, которые затем при 130—135 °С превращаются в метакриламид, а после взаимодействия с водой и метиловым спиртом в ММА:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CN \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle OSO_2OH}{\overset{|}{C}}{=}NH \xrightarrow[-H_2SO_4]{+H_2O} CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CONH_2 \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOH \xrightarrow{+CH_3OH} CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOCH_3$$

Свойства метакриловой кислоты и ММА представлены в табл. VII. 1.

Из других эфиров метакриловой кислоты применяют этилметакрилат (т. кип. 112,9 °С), бутилметакрилат (т. кип. 163,0 °С), 2-гидроксиэтилметакрилат (т. кип. 87 °С/0,7 кПа) и глицидилметакрилат (т. кип. 75 °С/1,3 кПа).

Все производные акриловой и метакриловой кислот бесцветные жидкости или твердые кристаллические вещества. Жидкости имеют сильный неприятный запах и способны при хранении самопроизвольно полимеризоваться. Для предотвращения образования полимера в них вводят ингибиторы (гидрохинон пирогаллол, дифениламин и др.) в количестве 0,005—0,1% (масс.).

ПРОИЗВОДСТВО ЛИСТОВОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ

Полимеризация ММА в массе (в блоке) при нагревании в присутствии перекисей и азосоединений происходит по схеме:

$$n\,CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle O{=}C{-}OCH_3}{\overset{|}{C}}{=}O \longrightarrow \left[\,-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle O{=}C{-}OCH_3}{\overset{|}{C}}}}-\,\right]_n$$

В промышленности применяется процесс получения полимера в формах, в которые загружают либо мономер, либо раствор

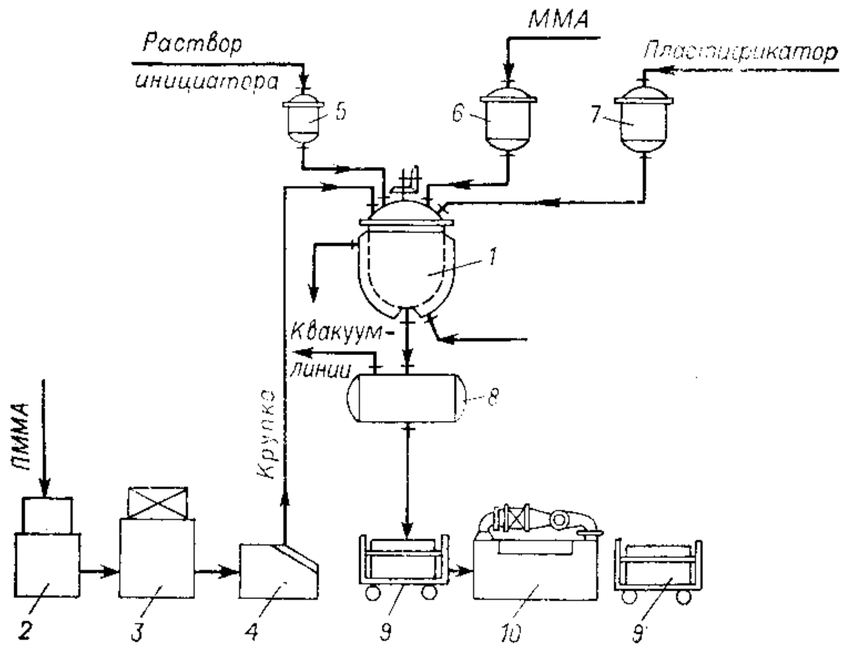


Схема производства листового полиметилметакрилата (органического стекла):

1 — аппарат для растворения; *2* — станок для получения крупки; *3* — шкаф для термообработки; *4* — ларь для крупки; *5* — весовой мерник для раствора инициатора; *6* — весовой мерник ММА; *7* — весовой мерник пластификатора; *8* — вакуумизатор; *9* — формы; *10* — обогреваемая камера.

ПММА в ММА (сироп). Образующийся полимер имеет вид блока, отличающегося высокой прозрачностью и твердостью. С целью окрашивания блоков в сироп вводят красители, а для снижения жесткости — пластификаторы (5—15% от массы полимера).

Технологический процесс производства ПММА в массе в виде листового органического стекла включает ряд стадий: приготовление сиропа, изготовление форм из силикатного стекла, полимеризация сиропа в формах (рисунок). Формы изготовляют из силикатного стекла в соответствии с заданными размерами листов органического стекла (от 1200 × 1400 до 1600 × 1800 мм и толщиной 5—11 мм).

В аппарат-растворитель *1* загружают ММА, «крупку» (отходы органического стекла), инициатор, пластификатор и краситель. Крупку получают путем измельчения обрезков или бракованных листов органического стекла на станке *2*, просеивания через сито и термообработки в течение 1—8 ч при 140—150 °С в шкафу *3* до образования продукта необходимой молекулярной массы (при нагревании происходит частичная деструкция ПММА).

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в аппарат-растворитель при получении прозрачного окрашенного органического стекла, частично пластифицированного дибутилфталатом, ч. (масс.):

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

Матовость стеклам придается введением 6—8 ч. (масс.) полистирола.

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

Камера	I	II	III
Температура	25—40	40—60	60—90

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

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

перекладывают липкой бумагой для защиты поверхности от царапин.

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

При блочной полимеризации вследствие низкой теплопроводности мономера и полимера и высокой вязкости раствора образующегося полимера в мономере трудно контролировать молекулярную массу полимера и отводить теплоту реакции, которая выделяется в количестве 57,1 кДж/моль. При недостаточном отводе тепла резко повышается температура реакционной смеси, что приводит к ускорению реакции, образованию полимера с более низкой молекулярной массой и худшими механическими свойствами, а также к возникновению пузырей в изделиях. ПММА, полученный в форме, имеет молекулярную массу более 1 000 000. Полимеризация ММА и других акриловых и метакриловых мономеров, сопровождается усадкой:

	Усадка, %
Акрилонитрил	31,0
Амилметакрилат	13,9
Бутилметакрилат	14,3—15,5
Изобутилметакрилат	12,0
Метакрилонитрил	24,3
Метилметакрилат	20,1—21,2
Пропилметакрилат	17,1
Этилметакрилат	17,8—18,4
Октилметакрилат	11,8

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СУСПЕНЗИИ

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

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

	В суспензии	В эмульсии
Мономер или смесь мономеров	100	100
Вода деионизированная	200—300	100—300
Стабилизатор	1—3	—
Эмульгатор	—	0,15—3,0
Инициатор		
растворимый в мономере	0,2—0,5	—
растворимый в воде	—	0,1—1,0
Ускоритель	—	0,1—1,0
Пластификатор	0,30	—
Краситель	0—05	0—0,5
Регулятор молекулярной массы	0,01—0,2	0,01—0,2

Сокомпонентами ММА в реакции сополимеризации являются этил- и бутилметакрилат, стирол, акрилонитрил, 2-гидроксиэтилметакрилат, глицидилметакрилат.

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

Инициаторами полимеризации являются перекиси и азосоединения, нерастворимые в воде и растворимые в мономерах. Широкое применение нашли перекиси бензоила и лауроила, используемые в количестве 0,2—0,5%.

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

Технологический процесс производства ПММА в суспензии состоит из следующих стадий: приготовление водной фазы, приготовление мономерной фазы, полимеризация ММА, выделение, промывка и сушка суспензионного ПММА. Схема производства подобна схеме получения суспензионного ПС (см. рис. II.4).

В реактор из нержавеющей стали или покрытый эмалью объемом 5—15 м³ загружают водную фазу, содержащую раствор или суспензию стабилизатора в воде, и мономерную фазу, состоящую из ММА, освобожденного от ингибитора, инициатора, регулятора молекулярной массы, пластификатора и красителя. После тщательного перемешивания лопастной или турбинной мешалкой с частотой вращения 1,6—5 об/с поднимают температуру сначала до 70—75 °С, а затем до 80—85 и 120—135 °С. Через 3—5 ч реакция полимеризации заканчивается. Суспензию, охлажденную до 50 °С, подают в центрифугу и отделяют жидкую фазу. Гранулы промывают водой (или последовательно разбавленным раствором серной кислоты и водой) для удаления стабилизатора, сушат в гребковой вакуум-сушилке или в сушилке с кипящим слоем при 80—100 °С до остаточной влажности не более 0,4%.

Гранулы от жидкой фазы отделяются в последовательно соединенных гидроциклонах — аппаратах, состоящих из нижней конической и верхней цилиндрической частей, и в центрифугах отстойного типа. Суспензию насосом под давлением до 0,3 МПа подают через боковой патрубок в низ цилиндрической части первого гидроциклона. Вращение потока сопровождается отбросом твердых

крупных частиц под действием центробежных сил к стенке аппарата. Сконцентрированная суспензия (40—70% твердой фазы) движется по спирали вниз и собирается в сборнике, где разбавляется свежей водой в соотношении 1 : 1. Мало концентрированная суспензия, содержащая мелкие частицы, поднимается по внутренней спирали вверх и также удаляется из гидроциклона. Разбавленная суспензия подается во второй гидроциклон и вновь проходит те же операции.

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

Высушенные гранулы неокрашенного ПММА смешивают с красителями и гранулируют с помощью экструдера. ПММА трудно перерабатывается в изделия методами литья под давлением и экструзии. Только полимер с молекулярной массой 20 000—35 000 пригоден для этой цели. Сополимеры ММА, полученные в суспензии в присутствии 2—4% метил- и бутилакрилата, уже при молекулярной массе 90 000—120 000 хорошо перерабатываются в изделия.

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

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В ЭМУЛЬСИИ

Метод эмульсионной (латексной) полимеризации очень эффективен в случае применения полимеров в виде латексов в качестве лакокрасочных материалов и вспомогательных веществ для различных отраслей промышленности. После испарения воды полимер образует пленку, которая в зависимости от состава сополимера может быть от мягкой и эластичной до твердой.

Эмульсионную полимеризацию акриловых и метакриловых эфиров проводят так же, как и других виниловых мономеров (стирола, винилацетата), периодическим или непрерывным методом. Процесс производства акрилатов в эмульсии, подобный процессу получения эмульсионного ПС (см. рис. II.6), осуществляется по определенной рецептуре (см. стр. 113) и состоит из следующих стадий: приготовление водной фазы, приготовление мономерной фазы, полимеризация мономера с получением латекса. В случае необходимости полимер можно выделить в виде мелкодисперсного порошка, разрушая эмульсию с помощью электролитов.

В качестве эмульгаторов применяют натриевые или аммониевые соли органических кислот (олеиновой, диспропорционированной канифоли и др.) и сульфокислот (додецилбензолсульфокислоты, лаурилсульфокислоты, дибутилнафталинсульфокислоты, сульфокислоты C_{8-12} и др.). Инициаторами служат водорастворимые

перекиси: персульфаты натрия, калия и аммония, перекись водорода, если процесс проводят при 40—90 °С, или смеси перекисей с восстановителями, если процесс проводят при 5—30 °С.

В реактор загружают воду, содержащую эмульгатор, инициатор, регулятор pH среды (процесс проводят в нейтральной или слабокислой среде) и освобожденный от ингибитора мономер (или смесь мономеров) с растворенным регулятором молекулярной массы. Содержимое реактора при перемешивании нагревают до температуры реакции. Через 2—4 ч реакция заканчивается и готовый латекс после охлаждения сливают в сборник. Средний размер частиц 0,1—0,5 мкм.

Эмульсионная полимеризация мономеров протекает с большей скоростью, чем суспензионная. Молекулярная масса полимера также выше.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ

Полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот в растворе обычно проводят для приготовления растворов полимеров (лаков), используемых при получении покрытий по коже, дереву, металлам, пластмассам.

Растворителями служат смеси толуола и бутилацетата, изопропилового спирта и воды, ксилола, толуола и изобутилового спирта, изобутилового спирта, этилцеллозольва и воды. Инициаторами реакции полимеризации служат перекиси (перекиси бензоила, лауроила и др.) и азосоединения (например, динитрил азобисизомасляной кислоты).

Широкое применение в технике для получения покрытий по стали и алюминию, дереву и пластмассам нашли сополимеры, содержащие в качестве сомономеров как акриловую и метакриловую кислоты, так и 2-гидроксиэтилметакрилат или глицидилметакрилат. Карбоксилсодержащие сополимеры применяют в смеси с бутокси- или метоксиметилмеламином, гидроксилсодержащие сополимеры — в смеси с полиизоцианатами.

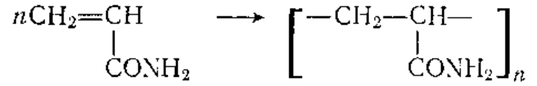
Акриловые сополимеры хорошо совмещаются с нитроцеллюлозой, ацетобутиратом целлюлозы, алкидными, меламиноформальдегидными и эпоксидными смолами.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Полиакриламид (ПАА) получают в реакторе, снабженном мешалкой и системой обогрева и охлаждения, по следующей рецептуре, ч (масс.):

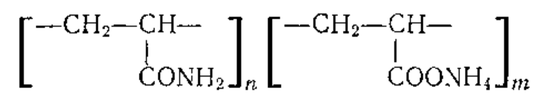
Акриламид	1000
Вода деминерализованная	9000
Изопропиловый спирт	20
Персульфат аммония	1
Бисульфат натрия	0,4

Реакционную смесь нагревают в атмосфере азота до 50 °С и проводят полимеризацию при 50—60 °С в течение 2—6 ч. В результате реакции образуется прозрачный бесцветный раствор ПАА:

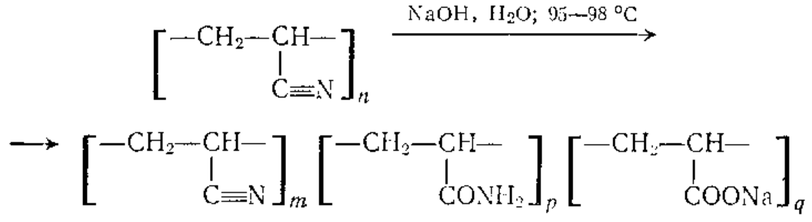


Раствор после разбавления водой может быть использован в технике. В случае выделения полимера водный раствор выливают в ацетон или этиловый спирт. Осажденный ПАА после отделения от раствора и сушки имеет молекулярную массу 850 000. В зависимости от условий реакции (количество и природа инициатора, температура, концентрация спирта, растворитель) ПАА может быть получен с молекулярной массой от 40 000 до 4 000 000.

При полимеризации акриламида в воде при температуре 90—95 °С часть амидных групп гидролизуется и образуется водорастворимая аммониевая соль сополимера акриламида с акриловой кислотой (частично гидролизованный ПАА) следующей формулы:



Водорастворимый полимер (препарат К-4), содержащий амидные и карбоксильные группы и близкий по строению к частично гидролизованному ПАА, получают щелочным гидролизом полиакрилонитрила:



Применяемый для этой цели полиакрилонитрил либо получают специально полимеризацией акрилонитрила в водной эмульсии или в среде органического растворителя (этиленкарбонат, диметилацетамид и др.), либо используют синтезируемый для производства волокна нитрон.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АКРИЛАТОВ

Все акриловые мономеры в той или иной степени токсичны, горючи и взрывоопасны (табл. VII. 1) и оказывают вредное воздействие на кожу и глаза. Хранить их можно с ингибиторами в резервуарах из углеродистой или нержавеющей стали и алюминия.

ТАБЛИЦА VII.1

Технические свойства акриловой и метакриловой кислот и их производных

Свойства	Акриловая кислота	Метил-акрилат	Этил-акрилат	Бутил-акрилат	2-Этил-гексил акрилат	Глицидил-акрилат	Изобутил-акрилат	Акрило-нитрил	Акрил-амид	Метакрило-вая кислота	Метил-метакрилат
Молекулярная масса	72,06	86,09	100,12	128,16	—	—	—	53,06	71,08	86,09	100,11
Плотность при 20 °С, кг/м³	1047,2	953,5	923,2	907,5	886,9	1107,4	890,6	806	1270	1015	944
Температура, °С											
плавления	12,3	—	—72	—64	—90	—41,5	—61,1	—83	84,5	16,0	—48
кипения	141,3	80,2	99,6	148,8	—	—	—	77,3	—	160,5	101,0
вспышки	48	—15	4,0	38	82	60,5	34	—	—	66	8,0
самовоспламенения	440	465	385	280	—	—	—	370	—	380	460
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	1,9—5,4	1,2—13,0	1,1—5,1	1,0—7,4	—	—	—	3,0—17,0	—	0,7	1,5—11,6
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	5,0	20,0	25,0	10,0	—	—	—	0,5	0,3	10,0	20,0

Линия спуска жидкостей из резервуаров должна иметь предохранительный клапан, который открывается при давлении несколько более низком, чем максимально допустимое рабочее давление резервуара. Кроме того, в резервуарах должно быть предусмотрено аварийное вентиляционное отверстие, которое открывается при давлении большем, чем в предохранительном клапане. Сальники изготовляют из асбеста, пропитанного каучуком, или из металла, наполненного фторопластом или асбестом. Центробежные насосы применяют со взрывобезопасным электрическим приводом и механическими уплотнениями.

Многие акриловые мономеры имеют резкий запах, ощутимый даже при очень низкой концентрации вещества. Поэтому помещения, в которых производится работа с мономерами, должны быть обеспечены хорошей вентиляцией и снабжены устройствами, предотвращающими возникновение статического электричества. Не допускается применение открытого огня.

Пары акриловых мономеров удаляются из воздуха с помощью систем трех типов: химических, адсорбционных и окислительных. В жидких химических системах применяют растворы соды и аминов, а для адсорбции паров используют активированный уголь. Весьма эффективен третий метод, заключающийся в каталитическом или термическом сжигании паров мономеров.

Полимеры акриловых мономеров не токсичны. Многие из них применяются в медицине.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

ПММА — прозрачный и бесцветный термопластичный полимер аморфной структуры, растворяющийся в хлорированных и ароматических углеводородах, ацетоне, муравьиной и уксусной кислотах. При обычных температурах ПММА устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей, воды, спиртов, растительных и минеральных масел. При нагревании выше 125 °С хорошо поддается формованию и вытяжке. Изделия из него сохраняют свою форму при нагревании до 60—80 °С; при более высокой температуре начинают деформироваться. При 300 °С и выше ПММА деполимеризуется с выделением ММА. ПММА обладает хорошими оптическими свойствами: пропускает до 93% лучей видимой области спектра и 75% ультрафиолетовых лучей.

Механические свойства ПММА зависят как от молекулярной массы, так и от количества введенного пластификатора. В табл. VII.2 приведены свойства ПММА, выпускаемого в виде листового органического стекла.

Вследствие прозрачности, высокой механической прочности и легкости ПММА широко используют для остекления помещений, самолетов и автомобилей, для изготовления оптических стекол, светофильтров, светильников, а также как декоративный и электроизоляционный материал.

ТАБЛИЦА VII.2

Свойства ПММА и сополимеров метилметакрилата

Свойства	ПММА непластифицированный	ПММА пластифицированный	Сополимер МС	ПММА листовой
Плотность при 20 °С, кг/м³	1180—1190	1170—1180	1140	1190
Разрушающее напряжение, МПа				
при растяжении	60—90	60—65	—	70
при изгибе	80—120	—	110	110
Относительное удлинение при разрыве, %	3—5	3—6	1—3	3—4
Ударная вязкость, кДж/м²	8—20	12—20	18—20	—
Твердость по Бринеллю, МПа	170—240	130—150	160—170	130—170
Водопоглощение, %	0,1—0,2	0,15—02	—	0,1—0,2
Температура размягчения по Вика, °С	110—120	90—115	105	110
Теплостойкость по Мартенсу, °С	70—78	—	75—78	70—72
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,5—2,7	—	2,7	2,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,02—0,03	—	0,02	0 018
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10^{12}	—	$3{,}5 \cdot 10^{12}$	10^{12}
Электрическая прочность, МВ/м	22—24	—	22	22

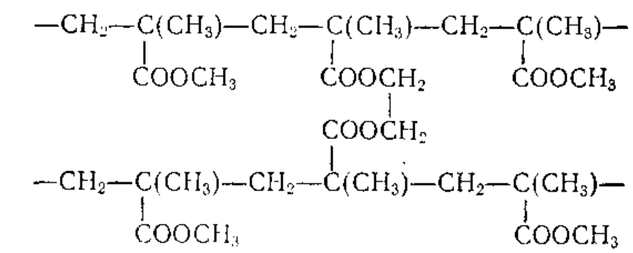
Листы из ПММА, полученные блочной полимеризацией в форме или экструзией, перерабатывают в крупногабаритные изделия (ванны, раковины и др.) методами вакуумного и механического формования.

Литьевые, экструзионные и прессовочные материалы готовят путем сополимеризации ММА с 2—4% этил- или бутилакрилата в массе или в суспензии (ПММА марки дакрил, ЛСОМ). Их применяют для изготовления технических светотехнических и медицинских изделий.

ПММА обладает недостаточной поверхностной твердостью (легко царапается), невысокой теплостойкостью и малой текучестью в размягченном состоянии. Указанные недостатки в определенной степени могут быть устранены сополимеризацией ММА с другими мономерами: стиролом (сополимер МС), стиролом и акрилонитрилом (сополимер МСН — см. табл. на стр. 57). ПММА и сополимеры ММА легко окрашиваются в различные цвета. Из них изготовляют детали к спидометрам, стрелки, шкалы, фирменные знаки, подфарники, козырьки, многие виды галантерейных товаров и канцелярских принадлежностей.

Поверхностную твердость и теплостойкость ПММА также можно повысить сополимеризацией ММА с четырехфункциональными

соединениями — эфирами метакриловой кислоты и гликолей, аллил- и винилметакрилатом и другими мономерами, добавляемыми в количестве 5—10% от массы ММА. В результате реакции сополимеризации образуются сшитые продукты, строение которых может быть представлено следующим образом:



Самоотверждающиеся полиметилметакрилатные пластмассы изготовляют на основе как эмульсионного полимера, так и сополимеров ММА со стиролом или метилакрилатом. В обоих случаях получают смеси порошка полимера (или сополимера) с ММА, пигментом, красителем и инициатором. Обычно они состоят из 55—60% тонкодисперсного полимера, диспергированного в 35—40% мономера. Красители или пигменты придают массе желаемый цвет, жизнеспособность ее до отверждения часто регулируется добавлением ингибитора, например гидрохинона (0,005%) или тригексиламина (1%). Отверждение массы на холоду происходит при введении инициатора — перекиси бензоила и диметиланилина.

Самоотверждающиеся пластмассы применяются для изготовления зубных протезов, а также штампов, литейных моделей, абразивного инструмента.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДРУГИХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Полимеры и сополимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот — один из наиболее перспективных типов связующих, благодаря хорошим эксплуатационным свойствам получаемых покрытий. Основными достоинствами их являются высокая атмосферостойкость и долговечность, оптическая прозрачность, химическая стойкость, хорошие механические и декоративные свойства. Наиболее широко покрытия на основе этих полимеров применяются в автомобильной, тракторной, авиационной, электро- и радиотехнической промышленности, машиностроении.

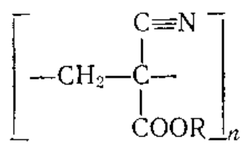
На основе акрилатов готовят лаки, неводные и водные дисперсии, порошковые краски, композиции, не содержащие растворителей и отверждающиеся под действием излучений высокой энергии, клеи. Кроме термопластичных широко используются термореактивные полимеры, содержащие гидроксильные, карбоксильные, амидные и эпоксидные группы, способные на холоду или при нагревании вступать в межмолекулярные химические реакции. Из

термопластов наиболее широкое применение находят полибутилметакрилат и полиизобутилметакрилат, получаемые суспензионной полимеризацией и перерабатываемые из растворов в толуоле, ацетоне или этилацетате в пленки толщиной от 0,5 до 2,5 мм (покрытия, прокладки).

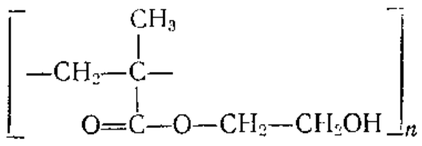
В промышленности готовят разнообразные двойные и тройные сополимеры акриловых мономеров. Для повышения некоторых технических свойств термореактивные полимеры модифицируют моно- и диэпоксидами, кремнийорганическими полимерами, фенол- и меламиноформальдегидными смолами.

Большое значение для получения атмосферостойких покрытий приобретают водоразбавляемые и водорастворимые сополимеры, получаемые сополимеризацией акриловых мономеров в смешивающихся с водой органических растворителях и в водной эмульсии, а также порошковые краски.

В технике и медицине применяются цианакрилатные клеи (цианакрил), представляющие собой 5—70%-ные растворы эфиров α-цианакриловой кислоты (метилового, этилового, бутилового и др.) в органическом растворителе (ацетоне, бензоле, толуоле). При нанесении на сухую или мокрую поверхность различных материалов они легко полимеризуются на холоду, отверждаясь за 1—60 с и прочно склеивая металлы, пластмассы, дерево, кожу, фарфор. Образующиеся полимеры имеют следующее строение:



Полимер 2-гидроксиэтилметакрилата

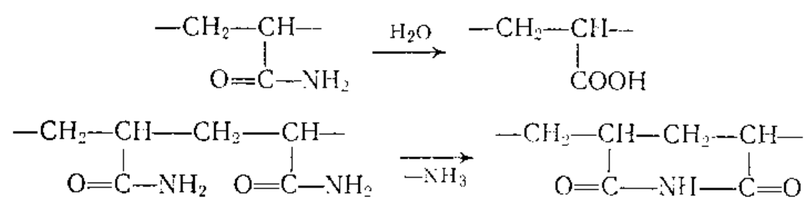


линейной, разветвленной или сшитой структуры, а также его сополимеры с другими мономерами (акриламидом, *N*-винилпирролидоном) находят применение для приготовления клеев, гидрофильных гелей (набухающих в воде на 5—95%), мембран для обессоливания воды методом обратного осмоса, контактных линз и др. Сшивающими мономерами являются диметакриловые эфиры гликолей, добавляемые в количестве 1,5—10%.

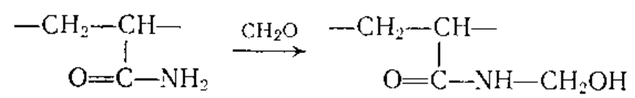
СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

ПАА — порошок белого цвета, без запаха, легко растворимый в воде, формамиде и диметилформамиде, плохо растворимый в гликоле, глицерине и уксусной кислоте и нерастворимый в спиртах, кетонах и других растворителях.

В промышленности получают ПАА разной молекулярной массы (от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов) в зависимости от назначения. Технический полимер имеет пониженное содержание азота (теоретическое значение 19,7%) вследствие гидролиза части амидных групп и образования имидных циклов в результате взаимодействия соседних групп, находящихся в положении 1, 3:



При взаимодействии ПАА с формальдегидом в водных растворах при 20 °С и pH 8—10 образуются его метилольные производные, которые при нагревании или подкислении образуют сшитые продукты:



ПАА в водных растворах проявляет себя как полиэлектролит и является неионогенным поверхностно-активным веществом. Наибольшее применение он нашел в бумажном производстве для упрочнения бумаги, в качестве стабилизатора суспензий и латексов, загустителя клеев, флокулянта для осветления и очистки промышленных вод и сахарных сиропов.

Частично гидролизованный ПАА используется при работах по задержанию песков пустынь, для борьбы с пылью, защиты от разрушения памятников старины, смазки буров при бурении скважин и других назначений. Одним из перспективных способов более полного извлечения нефти является вытеснение ее путем закачки водных растворов ПАА.

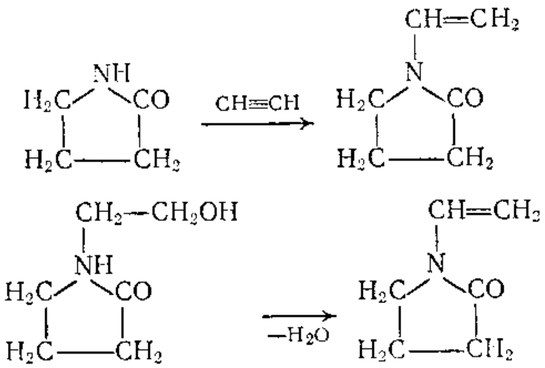
Глава VIII

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) и сополимеры *N*-винилпирролидона (ВП) приобрели за последние годы большое значение в качестве медицинских препаратов, клеев, загустителей, стабилизаторов и т. д. Мировое производство этих полимеров невелико — около 10 тыс. т/год.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Винилпирролидон получают присоединением при 150—170 °С ацетилена к пирролидону или дегидратацией β-гидроксиэтилпирролидона при 300—450 °С в присутствии катализатора:



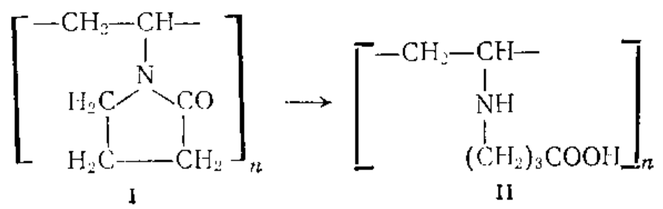
ВП — бесцветная жидкость с температурой кипения 65—66 °С (200 Па), плотность 1046 кг/м³, легко растворяется в воде и органических растворителях.

Процесс производства ПВП осуществляют по периодической или непрерывной схеме радикальной полимеризацией ВП в воде или спирте. В воде реакцию проводят при 50—70 °С в присутствии перекиси водорода или персульфата аммония и восстановителей (аммиак, амины и др.). По одной из рецептур в реактор загружают 30%-ный водный раствор ВП, перекись водорода и аммиак в количестве по 0,1% от массы мономера и при непрерывном перемешивании в течение 2—3 ч при 50 °С получают раствор ПВП в воде. Полимер выделяют из водного раствора осаждением в ацетон, добавлением в него сульфата натрия или сушкой в распылительной сушилке.

Сополимеризация ВП проводится в растворе с винилацетатом, акриловыми мономерами, винилхлоридом, малеиновым ангидридом, кротоновой кислотой, стиролом, кротоновым альдегидом и др.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

ПВП — бесцветный и прозрачный, термопластичный, аморфный, гигроскопичный полимер с молекулярной массой 10 000—360 000. Он растворяется в воде, спиртах, высших кетонах, органических кислотах, хлорированных и ароматических углеводородах и не растворяется в эфирах, алифатических и алициклических углеводородах. В щелочной среде ПВП (I) гидролизуется до поли-*N*-винил-γ-аминомасляной кислоты (II):



I II

В нейтральной или слабокислой водной среде ПВП устойчив даже при нагревании до 70—100 °С. Водные растворы полимера имеют слабокислую реакцию (pH 5) и при длительном хранении окрашиваются в светло-желтый цвет и плесневеют. Для предотвращения этого в растворы вводят специальные стабилизаторы (сульфит натрия и др.). ПВП легко образует комплексы со многими неорганическими и органическими соединениями (красителями, витаминами, лекарственными и токсичными веществами).

ПВП совмещается со многими смолами, полимерами и пластификаторами. Полимер гигроскопичен: поглощает до 15% влаги при 50%-ной относительной влажности воздуха.

ПВП имеет плотность 1190 кг/м³, размягчается при 140—160 °С и разлагается при 230 °С. Длительное нагревание при температуре размягчения приводит к потемнению полимера и потере растворимости.

Наибольшее применение ПВП и сополимеры ВП находят в медицине в качестве заменителя плазмы крови, для дезинтоксикации организма, пролонгации действия некоторых лекарств и для покрытий по медицинским таблеткам. В косметике их используют для изготовления лаков и в качестве загустителей эмульсионных составов, в фотографии для приготовления фоточувствительных слоев, в текстильной промышленности для улучшения окрашиваемости синтетических волокон, в качестве флокулянтов неорганических частиц и суспендирующих агентов, клеев и пленок.

Сополимеры ВП с кротоновой кислотой и кротоновым альдегидом являются основой для получения лекарственных веществ пролонгированного действия. Сополимеры ВП с винилацетатом представляют интерес в качестве основы жевательной резинки.

Глава IX

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Простые полиэфиры имеют строение, выражаемое общей формулой $[-R-O-]_n$, где R — алифатическая или ароматическая группа.

Существует много различных полимеров и сополимеров, которые можно отнести к простым полиэфирам, но в технике нашли применение лишь некоторые из них: полиметиленоксид (ПМО), полиэтиленоксид (ПЭО), полипропиленоксид (ППО), поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан (ПБО) и поли-2,6-диметилфениленоксид (ПФО). Все они относятся к среднетоннажным пластмассам или пластмассам со специальными свойствами. Мировое производство их в 1975 г. составило более 700 тыс. т:

ПМО	300	ПБО	50
ПЭО	200	ПФО	150

Каждый из полимеров обладает специфическим комплексом физико-механических, диэлектрических и химических свойств и разнообразным применением. Все они — термопласты аморфной или кристаллической структуры, перерабатываемые в изделия методами прессования, литья под давлением и экструзии. Особое применение имеют водорастворимые полимеры ПЭО и ППО.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Формальдегид. Для производства ПМО применяют газообразный формальдегид CH_2O высокой степени чистоты (влаги не более 0,05% и муравьиной кислоты не более 0,03%) и кристаллический тример триоксан. Формальдегид чаще всего выделяют из его водных растворов — формалина, но можно получить из низкомолекулярных полимеров (параформа, α-полиоксиметилена) при их разложении.

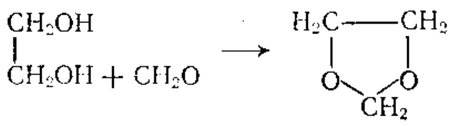
Сначала технический 36—40%-ный формалин концентрируют до 50—60% под вакуумом с отгонкой содержащегося в растворе метилового спирта и части воды, затем испаряют раствор и отделяют формальдегид от жидкой части. Газообразный продукт пропускают через трубы вымораживателя для отделения воды и подают на полимеризацию.

Свойства формальдегида даны в таблице. Формальдегид химически нестоек и склонен к реакциям полимеризации и присоединения к веществам, имеющим подвижные атомы водорода.

Технические свойства мономеров для получения простых полиэфиров

Свойства	Формальдегид	Триоксан	Окись этилена	Окись пропилена	3,3-Бис(хлорметил)-оксациклобутан	2,6-Диметилфенол
Молекулярная масса	30,03	90,09	44,05	58,08	155,01	122,18
Плотность, кг/м³	815,3 (—25 °С)	1170 (63 °С)	887 (7 °С)	859 (0 °С)	1300 (20 °С)	—
Температура, °С						
плавления	—118	62	—112,5	—112,1	19	49
кипения	—19	114	10,7	34,6	203	203
вспышки	106	—	—18	—37	—	—
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	7—72	3,6—28,7	3—80	2,1—37	—	—
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	0,5	—	1,0	1,0	—	5,0

Диоксолан (гликольформаль) получают из формальдегида и этиленгликоля в присутствии катализаторов — серной кислоты, бензол- и толуолсульфокислоты, хлоридов цинка и железа(III) — по схеме:



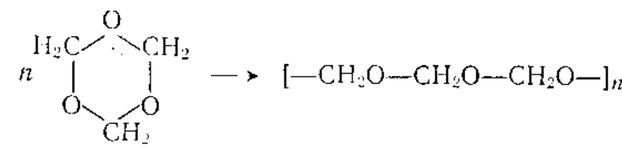
Диоксолан — жидкость, кипящая при 75—76 °С, плотностью при 20 °С 1060 кг/м³, смешивается во всех отношениях с водой и является хорошим растворителем многих полимеров.

Триоксан получают нагреванием концентрированного до 60% водного раствора формальдегида (формалина) в присутствии кислого катализатора (серной кислоты и др.):

$$3CH_2O + H_2O \longrightarrow HO(CH_2O)_3H \rightleftharpoons (CH_2O)_3 + H_2O$$

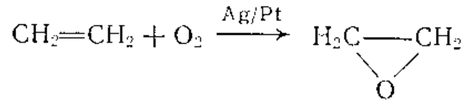
Его выделяют из раствора перегонкой при 91 °С в виде азеотропной смеси с парами воды (70% триоксана) с последующей кристаллизацией при охлаждении (до 0—5 °С) или экстракцией растворителем (бензолом или метиленхлоридом). Для получения полимеров используется обезвоженный и хорошо очищенный триоксан.

Кристаллический триоксан — вещество белого цвета, устойчивое в щелочной среде и разлагающееся до формальдегида в кислой среде (свойства см. в таблице). Полимеризация триоксана в ПМО происходит с раскрытием цикла под влиянием катионных катализаторов, например $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$:



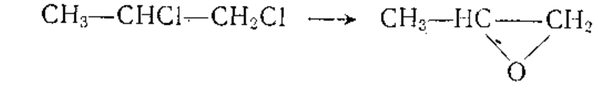
Триоксан также сополимеризуется с диоксоланом, 1,3-диоксаном, окисью этилена и другими соединениями, содержащими эфирные и углерод-углеродные связи, способные разрываться под влиянием катализаторов катионного типа.

Окись этилена получают каталитическим окислением кислородом этилена по схеме:



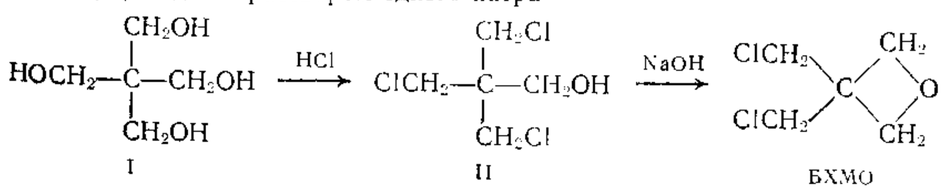
Она хорошо растворима в большинстве органических растворителей и в воде, в смеси с воздухом взрывоопасна в широких концентрационных пределах (см. таблицу). Пары окиси этилена крайне токсичны. Полимеризация окиси этилена осуществляется в присутствии катионных, анионных и анионно-координационных катализаторов.

Окись пропилена получают прямым окислением пропилена или дегидрохлорированием 1,2-дихлорпропана под действием щелочи:

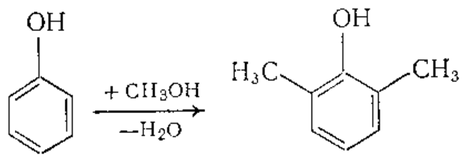


Она хорошо растворяется в органических растворителях и в воде и так же, как окись этилена, горюча, взрывоопасна и токсична.

3,3-Бис(хлорметил)оксациклобутан (БХМО) является циклической β-окисью. Синтез ее осуществляют гидрохлорированием пентаэритрита (I) в среде жирной кислоты и последующим дегидрохлорированием полученного хлоргидрина пентаэритрита (II) водным раствором едкого натра



2,6-Диметилфенол (2,6-ксиленол) получают взаимодействием фенола с метиловым спиртом в присутствии катализаторов — металлов или их окислов (Mg, Ca, Fe, Cu, Mn и др.):



Свойства его представлены в таблице. Образование простых ароматических полиэфиров из 2,6-диметилфенола происходит по механизму окислительной поликонденсации.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕТИЛЕНОКСИДА И СОПОЛИМЕРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Промышленное производство ПМО (иногда его называют полиформальдегидом) из формальдегида, несмотря на легкость его полимеризации, сопряжено с рядом трудностей как из-за необходимости тщательной очистки и обезвоживания газообразного продукта, так и из-за склонности полимера к деполимеризации при температурах выше 100 °С.

Недостаточно чистый и сухой формальдегид не образует полимеров с молекулярной массой более 10 000, пригодных для изготовления технически ценных изделий.

Полимеризация формальдегида с чистотой не менее 99% может происходить под влиянием как анионных, так и катионных катализаторов. Триоксан полимеризуется только в присутствии катализаторов катионного типа.

Для предотвращения термоокислительной деструкции ПМО при переработке в изделия (180—240 °С) проводят предварительное ацетилирование уксусным ангидридом концевых гидроксильных групп полимера и вводят антиоксиданты и вещества, связывающие выделяющийся формальдегид (например, амины).

Строение образующегося в результате полимеризации формальдегида ПМО может быть представлено формулой

$$HO[—CH_2O—]_nH$$

а после ацетилирования:

$$CH_3COO[—CH_2O—]_nCOCH_3$$

Технологический процесс непрерывного производства ПМО в растворе состоит из следующих стадий: полимеризация формальдегида в уайт-спирите, ацетилирование ПМО, промывка, сушка, стабилизация и гранулирование ПМО (рис. IX. 1).

Газообразный формальдегид, не содержащий влаги, непрерывно поступает в реактор *1*, в который также непрерывно подают уайт-спирит и катализатор (0,1—0,2%-ный раствор стеарата кальция в уайт-спирите). Реактор — цилиндрический аппарат с рубашкой, снабженный пропеллерной мешалкой и холодильником *2*. Каждый час в него подают 18—40 кг формальдегида, 100—200 л

уайт-спирита и 15—30 л катализатора. Температуру реакции поддерживают в пределах 40—50 °С. Образующийся полимер выпадает из раствора и его в виде суспензии собирают в приемнике *3*, а оттуда подают на центрифугу *4*. Уайт-спирит идет на регенерацию.

ПМО, отделенный от растворителя, поступает в ацетилятор *5* на обработку уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия и пиридина в среде уайт-спирита при 135—140 °С в течение 3—4 ч.

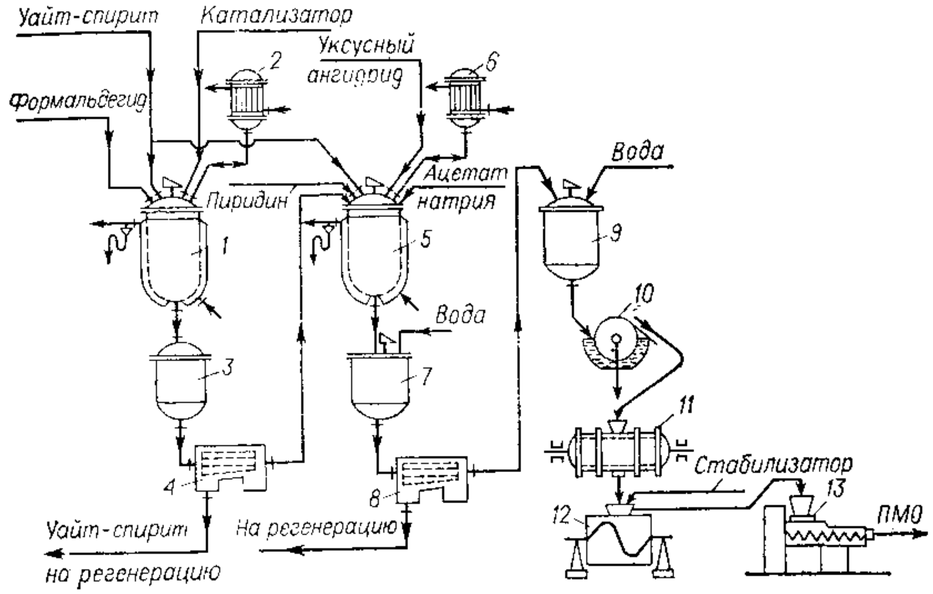


Рис. IX. 1. Схема производства полиметиленоксида:

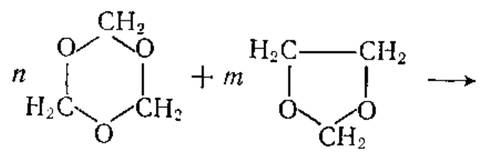
1 — реактор полимеризации формальдегида; *2, 6* — холодильники; *3, 7* — сборники суспензии; *4, 8* — центрифуги; *5* — ацетилятор; *9* — промыватель; *10* — барабанный вакуум-фильтр; *11* — гребковая вакуум-сушилка; *12* — смеситель; *13* — гранулятор.

На каждые 1000 кг ПМО затрачивается до 5000 кг уайт-спирита, 1250 кг уксусного ангидрида, 1,25 кг ацетата натрия и 0,7 кг пиридина.

Охлажденную до 30 °С суспензию ПМО сливают в сборник *7*, откуда подают на центрифугу *8* для отделения уайт-спирита. Отжатый ПМО поступает в промыватель *9*, снабженный мешалкой и фильтровальными патронами для отсасывания промывной воды. Промывку водой проводят до нейтральной реакции промывных вод. Полимер поступает на барабанный вакуум-фильтр *10*, а затем в гребковую вакуум-сушилку *11*, обогреваемую паром, где порошок ПМО сушат при 70 °С (8—21 кПа) в течение 24—48 ч до остаточной влажности 0,2%.

Стабилизацию порошка ПМО (например, смесью дифениламина, полиамида ПА-54 и двуокиси титана) проводят в смесителе *12* (например, смесителе фирмы «Вернер-Пфлейдерер») в течение 1—1,5 ч и затем порошок гранулируют с помощью гранулятора *13*. При гранулировании в полимер вводят красители и пигменты.

Ацетилированный и стабилизированный ПМО по стабильности в условиях повышенных температур переработки в изделия все же уступает другим полимерам. Этот недостаток отчасти устраняется получением сополимеров формальдегида с диоксоланом, окисью этилена и другими мономерами. При этом происходит частичное нарушение регулярности строения цепи полимера. Со вторым компонентом в макромолекулу вводятся связи —С—С—, более стабильные по сравнению со связями —С—О—. В результате термическая стабильность ПМО повышается, но ухудшается ряд физико-механических свойств полимера (снижаются температуры размягчения и кристалличности, твердость, жесткость и теплостойкость). Поэтому сополимер добавляется в количестве 2—6%. В промышленности в этом случае берут не газообразный формальдегид, а его кристаллический тример — триоксан. Сополимеризацию проводят в присутствии бутилового эфира фторида бора $BF_3 \cdot O(C_4H_9)_2$:



$$\longrightarrow [-CH_2-O-]_n\,[-CH_2-CH_2-O-CH_2-O-]_m$$

Молекулярная масса сополимеров достигает 30 000—50 000 и зависит от содержания примесей, которые участвуют в реакции передачи цепи с разрывом макромолекул. На характер распределения звеньев диоксолана в молекуле сополимера оказывает влияние длина первоначально образующихся цепей сополимера, обогащенных диоксоланом, которая в свою очередь определяется чистотой мономеров.

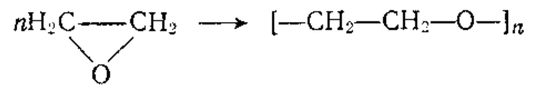
Технологический процесс состоит из следующих стадий: получение смеси растворов мономеров и катализатора, сополимеризация, получение суспензии, выделение, стабилизация, промывка и сушка сополимера. Вначале получают смесь 50%-ного раствора триоксана, 10%-ного раствора диоксолана и 3%-ного раствора катализатора в бензине и проводят сополимеризацию в реакторе при 65 °С и остаточном давлении 0,05—0,06 МПа. Реакционную смесь разбавляют бензином для охлаждения и получения суспензии требуемой концентрации, после чего выделяют сополимер из суспензии на центрифуге, промывают его водой при 70—80 °С и отгоняют остаток бензина. Сополимер при 130—140 °С и повышенном давлении обрабатывают раствором аммиака для стабилизации. Затем порошок сополимера отмывают водой от аммиака и образовавшегося из аммиака и формальдегида уротропина, высушивают до остаточной влажности 0,2%, смешивают с термо- и светостабилизаторами, красителями и наполнителями и гранулируют с помощью экструдеров, снабженных вакуум-отсосом.

При термообработке концевые полуацетальные блоки отщепляют формальдегид и образуются термостабильные концевые группы. При этом термостабильность сополимера достигает 270 °С. Поскольку температура термообработки не превышает 140 °С дисперсность порошка не изменяется.

Сополимеры триоксана и диоксолана значительно превосходят ацетилированный гомополимер по устойчивости к щелочным агентам и в 1,5—2 раза более стабильны в условиях переработки.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕН- И ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА

Окиси этилена и пропилена образуют как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные полимеры в зависимости от условий полимеризации и природы катализатора. Процесс идет с раскрытием цикла по С—О-связи.



$$n\,H_2C\text{—}CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2-O-]_n$$

и сопровождается большим выделением тепла (109 кДж/моль).

Высокомолекулярный ПЭО и ППО (молекулярная масса 40 000—12 000 000) получают полимеризацией 20—30%-ных растворов окиси этилена (или окиси пропилена) в бензоле, толуоле, гептане, циклогексане или диоксане в присутствии металлорганических катализаторов (алюминийорганических соединений и воды, гидролизованных алкоголятов алюминия и карбоксилатов цинка, алюминий- и оловоорганических соединений и фосфорной кислоты и др.) при 20—65 °С в течение 6—40 ч. Полимеры выделяют осаждением в гексан. После отделения и промывки полимер сушат в вакууме при 50—60 °С.

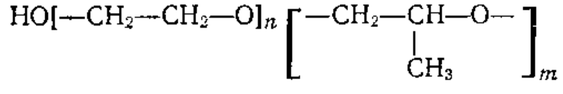
Низкомолекулярные полимеры окиси этилена или окиси пропилена (олигомеры) с молекулярной массой 100—40 000 образуются при полимеризации в присутствии щелочных катализаторов (едкого кали, третичных аминов и других соединений с добавкой воды) при температурах 20—100 °С в течение 4—30 ч. Они имеют строение:



$$HO[-CH_2-CH_2-O-]_nH \qquad HO\left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-\right]_nH$$

полиэтиленгликоль — полипропиленгликоль

Получают также сополимеры окиси этилена и окиси пропилена:

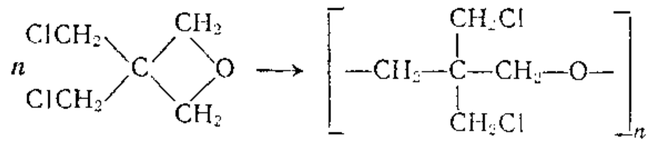


$$HO[-CH_2-CH_2-O]_n\left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-\right]_m$$

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИ-3,3-БИС(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСАЦИКЛОБУТАНА

ПБО, называемый пентапластом, в промышленности получают из 3,3-бис(хлорметил)оксациклобутана как периодическим, так и непрерывным методом в присутствии катализатора [BF_3, $Al(C_2H_5)_3$

и др.]:



По одному из способов реакцию проводят гетерогенно в смеси бензина и дихлорэтана (или метиленхлорида). Технологический процесс состоит из следующих стадий: приготовление раствора мономера в смеси растворителей, охлаждение раствора и полимеризация мономера, отгонка растворителей и непрореагировавшего мономера, промывка, сушка, стабилизация и гранулирование полимера (рис. IX. 2).

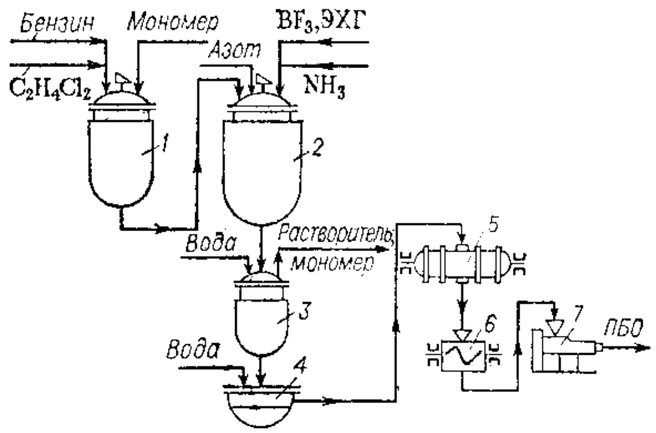


Рис. IX. 2. Схема производства поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутана:
1—смеситель; *2*—реактор; *3*—аппарат для отгонки растворителей; *4*—нутч-фильтр; *5*—сушилка; *6*—смеситель; *7*—экструдер-гранулятор.

Растворители (бензин и дихлорэтан), осушенные активной окисью алюминия (содержание влаги не более 0,008%), и мономер подают в смеситель *1*. После тщательного перемешивания реакционную смесь загружают в реактор *2* и охлаждают до —25 °С в атмосфере азота. Затем в реактор подают катализатор газообразный BF_3 в количестве 1—2% и порциями сокатализатор эпихлоргидрин в количестве 0,1—0,4% от массы мономера. Процесс продолжается 4—8 ч при энергичном перемешивании. Температура в реакторе повышается до —20 °С.

После окончания реакции катализатор нейтрализуют аммиаком и суспензию полимера выгружают в аппарат *3* для отгонки растворителей и непрореагировавшего мономера с водяным паром (конверсия составляет 80—85%).

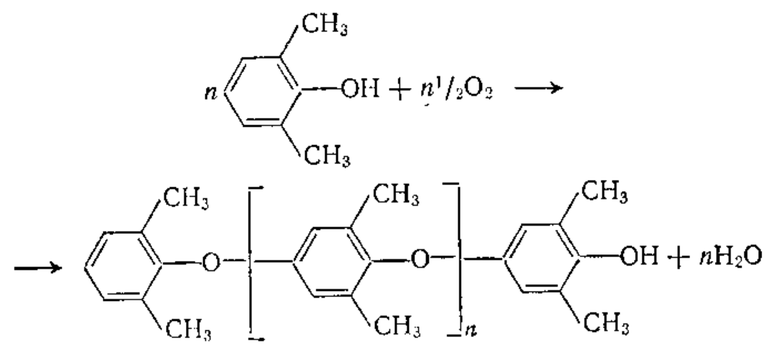
Растворители после нейтрализации аммиака углекислым газом поступают на очистку, а полимер в виде суспензии в воде выгружают на нутч-фильтр *4* и отмывают водой от комплекса $BF_3 \cdot NH_3$.

Сырой порошок с помощью вакуума подают в сушилку *5*, а затем высушенный порошок после просеивания смешивают со стабилизатором и, если необходимо, с наполнителями в смесителе *6* и гранулируют в экструдере-грануляторе *7*. Стабилизаторами являются ди(5-метил-3-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)метан, *N*, *N*′-ди-β-нафтил-*п*-фенилендиамин и др. Из наполнителей применяют графит, слюду, окись хрома, стекловолокно.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИДА

Поли-2,6-диметилфениленоксид (ПФО) часто называют просто полифениленоксидом. Получают его окислительной поликонденсацией 2,6-диметилфенола в растворителе при 20—30 °С и атмосферном давлении в присутствии катализатора — комплексов солей меди(II) с некоторыми аминами (например, $CuCl_2$ и пиридин) под действием кислорода. Процесс сопровождается выделением воды, которую необходимо удалять.

При гомогенном процессе в среде ароматических углеводородов (бензола, толуола, дихлорбензола) после достижения требуемой конверсии полимер осаждают метиловым спиртом. Гетерогенный процесс проводится в смеси ароматических углеводородов с осадителем, например, с изопропиловым спиртом. Реакция экзотермична и протекает быстро с образованием полимера:



Осажденный полимер отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат в вакууме при 60—80 °С (13 кПа) и гранулируют. Перед гранулированием в него можно вводить полистирол и другие полимеры, пигменты и наполнители.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

При производстве простых полиэфиров используются газообразные (формальдегид, окись этилена), жидкие (окись пропилена) или твердые кристаллические вещества (триоксан, 3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан, 2,6-диметилфенол. Большинство из них

образуют взрывоопасные смеси с воздухом и достаточно вредны, так как предельно допустимая концентрация их в воздухе производственных помещений не превышает 0,5—5,0 мг/м³ (см. таблицу на стр. 126).

Основными условиями безопасного ведения процесса получения полимеров является полная герметизация оборудования и коммуникаций, эффективная приточно-вытяжная вентиляция, меры защиты работающих от возможного поражения вредными веществами и соблюдение правил техники безопасности и противопожарных инструкций.

Вследствие недостаточной стабильности полимеров к нагреванию в них вводят различные стабилизаторы (ароматические амины и фенолы). Поэтому на производствах принимаются дополнительные меры предосторожности, вызванные токсичностью стабилизаторов.

При нарушении технологического режима переработки ПМО, ПБО и ПФО, особенно при повышении температуры выше установленных пределов, происходит частичное разложение (термоокислительная деструкция) полимеров, сопровождающееся не только снижением физико-механических свойств, но и выделением окиси углерода, формальдегида, хлористого водорода и других газов (в зависимости от химического строения полимеров), обладающих выраженным раздражающим и общетоксическим действием.

Участки переработки простых полиэфиров оборудуются эффективной общей приточно-вытяжной вентиляцией и местными отсосами. Механизация процессов и герметизация оборудования способствуют предупреждению пылевыделения.

ПБО допущен Министерством здравоохранения СССР для изготовления деталей оборудования, используемых в молочной промышленности.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛЕНОКСИДА

ПМО — термопластичный кристаллический полимер белого цвета с молекулярной массой 30 000—120 000. Он обладает повышенной механической прочностью, малой усадкой даже при 100—110 °С, низким коэффициентом трения. ПМО отличается высокой стабильностью размеров изделий, водостойкостью, стойкостью к растворам щелочей и большинства растворителей. По сравнению с полиэтиленом он более стоек к алифатическим, ароматическим и галогенсодержащим углеводородам, спиртам и эфирам. Сильные минеральные кислоты и основания разрушают полимер. Износостойкость ПМО, хотя и очень высока, но меньше, чем у полиамидов.

Рабочая температура ПМО от —40 до 80 °С, но он может короткое время выдерживать 150 °С. Перерабатывают его литьем под давлением, экструзией и прессованием.

Ниже приведены физико-механические свойства ПМО, ПБО и ПФО:

	ПМО	ПБО	ПФО
Плотность при 20 °С, кг/м³	1410	1400	1150
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	65—70	40—55	50—60
изгибе	100—125	80—90	77—78
сжатии	130—145	60—80	—
Относительное удлинение при разрыве, %	10—15	25—40	30—100
Ударная вязкость, кДж/м²			
без надреза	90—120	80—140	—
с надрезом	5—9	—	43
Твердость по Бринеллю, МПа	150—180	80—110	—
Водопоглощение, %	0,30—0,41	0,01	0,1—0,2
Температура плавления, °С	173—180	180	215—230
Температура размягчения по Вика, °С	165—167	155—165	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С	110—120	42—45	149—150
Диэлектрическая проницаемость при 50—10^6 Гц	3,3—3,7	3,1—3,2	2,5—2,6
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50—10^6 Гц	0,004—0,007	0,011	0,004—0,007
Удельное электрическое сопротивление			
поверхностное, Ом	$6 \cdot 10^{14}$	10^{16}	10^{17}
объемное, Ом·м	$2 \cdot 10^{11}$	10^{14}	10^{15}
Электрическая прочность, МВ/м	26	21—27	16—20

ПМО — конструкционный полимер и применяется для изготовления деталей машин, арматуры, зубчатых колес, шестерен, втулок, переключателей, различных деталей в автомобилестроении и приборостроении, в текстильной промышленности и электротехнике.

Основным недостатком ПМО является невысокая термическая стабильность. При изготовлении изделий происходит выделение газообразного формальдегида. Гораздо в меньшей степени этот недостаток проявляется у сополимеров формальдегида. Полимер и сополимеры горючи, на воздухе сгорают полностью.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА

ПЭО и ППО в зависимости от молекулярной массы бесцветные жидкости, воскообразные или твердые продукты. Они растворяются в воде и в большинстве органических растворителей, кроме алифатических углеводородов. Кислоты, щелочи и окислители вызывают деструкцию полимеров в водных растворах.

По физико-механическим свойствам и сферам применения полимеры разделяются на две группы: высокомолекулярные и низкомолекулярные.

Высокомолекулярный ПЭО — кристаллический полимер (кристалличность достигает 95%) с молекулярной массой 500 000 — 10 000 000. В зависимости от степени кристалличности плотность изменяется от 1160 до 1330 кг/м³. Высокомолекулярный ППО

также является кристаллическим полимером с плотностью 1020—1157 кг/м³. Ниже указаны свойства высокомолекулярного ПЭО:

Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	13—17
Относительное удлинение при разрыве, %	700—1200
Твердость по Шору (шкала А)	99
Температура, °С	
плавления	60—68
стеклования	—60

Высокомолекулярный ПЭО (полиокс в США, алкокс в Японии) применяют в качестве загустителя красок и латексов, флокулянта суспензий, связующего в керамической промышленности для шлихтовки тканей, для снижения сопротивления трубопроводов при перекачке жидкостей, в производстве водорастворимых пленок и т. п.

Низкомолекулярный ПЭО (молекулярная масса до 40 000, плотность 1120—1200 кг/м³, вязкость при 100 °С 4—1000 мм²/с), называемый полиэтиленгликолем (карбовакс в США), используется в производстве полиуретанов, в косметике, в медицинской, текстильной и фармацевтической промышленности в качестве смачивателя, антистатического агента, пластификатора и др.

Низкомолекулярный ППО, называемый полипропиленгликолем, в основном применяется в производстве полиуретанов. Ниже указаны его свойства:

Молекулярная масса	150—4000
Плотность, кг/м³	990—1020
Температура стеклования, °С	—60 ÷ —75
Вязкость, мПа·с	
при 25 °С	60—1200
при 100 °С	3—80

Широко известны в технике поверхностно-активные вещества, получаемые присоединением окиси этилена или смеси окисей этилена и пропилена к фенолам, спиртам, кислотам и амидам. Все они низкомолекулярные соединения, содержащие в молекуле от 5 до 30 звеньев окиси, хорошо растворимые в воде и используемые при изготовлении эмульсий, латексов и суспензий полимерных материалов.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИ-3,3-БИС(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСАЦИКЛОБУТАНА

ПБО (пентапласт) — термопластичный кристаллический полимер с молекулярной массой 110 000—240 000. Он содержит 45,5% хлора, который не отщепляется (подобно тому, как это наблюдается у ПВХ и ПВДХ). При комнатной температуре он не растворяется ни в одном органическом растворителе, но при 50 °С в циклогексаноне и при 100 °С в *о*-дихлорбензоле переходит в раствор.

ПБО плавится при 180 °С и в расплавленном состоянии имеет небольшую вязкость, что облегчает его переработку в изделия

литьем под давлением (при 190—240 °С), экструзией, пресс-литьем и другими методами. В охлажденном состоянии полимер имеет кристаллическое строение, но поскольку кристаллизация идет медленно, в изделиях не возникает значительных внутренних напряжений. Изделия из ПБО могут эксплуатироваться при температуре до 120—150 °С.

По механическим свойствам ПБО (см. стр. 135) близок к таким термопластам, как поливинилхлорид, фторопласты, полиамиды. Водостойкость его исключительно высока и превышает водостойкость полиамидов и поливинилхлорида.

Наиболее ценное свойство ПБО — высокая химическая стойкость (выше, чем у ПВХ) к действию щелочей, кислот, солей и большинства органических растворителей.

ПБО перерабатывают в листы и пленки, различные изделия для химической промышленности (трубы, клапаны, вентили), машиностроения (детали часовых механизмов, счетных устройств). Покрытия из ПБО на металлические изделия наносят из дисперсий в жидкой среде (окунанием, обливом) и из порошка всеми методами порошкового напыления. Листы толщиной 1—2 мм применяют для футерования оборудования (емкостей, цистерн, ванн, труб). Их склеивают полихлоропреновыми клеями и сваривают.

Недостатками ПБО являются его невысокая стабильность к термоокислительным процессам, хрупкость при пониженных температурах (его температура стеклования 7 °С), склонность к медленной кристаллизации полимера, полученного в аморфном виде после быстрого охлаждения, которая приводит к потере адгезионных свойств покрытий.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИДА

ПФО — аморфный термопластичный полимер, выпускаемый в виде белого или светло-желтого порошка. Его средневесовая молекулярная масса составляет 29 000—30 000 в зависимости от способа получения. Полимер растворяется в ароматических (толуол) и хлорированных (хлороформ) углеводородах, набухает в кетонах и не гидролизуется под действием разбавленных кислот и щелочей, нетоксичен. Обладает высокой химической стойкостью к водным растворам кислот и щелочей.

ПФО имеет хорошие физико-механические свойства (см. стр. 135), которые сохраняются в интервале температур от —55 до 125 °С. Без нагрузки изделия выдерживают температуру до 190 °С (температура стеклования ПФО 110—130 °С). При температуре 200 °С на воздухе постепенно происходит сшивка вследствие термоокислительных процессов.

По сравнению с другими конструкционными материалами ПФО обладает более высокой жесткостью и стабильностью размеров.

ПФО перерабатывается литьем под давлением и экструзией при 280—340 °С. Из него изготовляют трубы, прутки, профилированные

изделия и покрытия по проволоке. Благодаря способности полимера стерилизоваться паром его используют для изготовления хирургических инструментов, посуды и подносов для медицинских учреждений. Самозатухаемость при выносе из огня, высокая искростойкость и хорошие диэлектрические свойства позволяют применять ПФО в производстве деталей электронного оборудования, электротехнической и автомобильной промышленности (присоединительные щитки, кожухи для реле, радио- и телевизионные детали, переключатели, устройства для управления двигателями, кожухи в отопительных системах), приборостроении, при изготовлении оборудования для очистки и распределения воды (фильтры, клапаны, части насосов и различных автоматов) и для других целей. Стойкость к гидролизу обеспечивает применение этого полимера для изготовления труб, посудомоечных и стиральных машин, различных изделий химического машиностроения.

К недостаткам ПФО относятся низкая стойкость к действию растворителей, снижение свойств с повышением температуры до 200 °С, высокая стоимость. Для удешевления материала ПФО модифицируют полистиролом. При этом физико-механические свойства хотя несколько ухудшаются, но все же остаются достаточно высокими в пределах рабочих температур от —40 до +120 °С.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Глава X

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АМИДОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ПЛАСТМАСС НА ИХ ОСНОВЕ

К амидоальдегидным смолам относятся мочевино- и меламиноформальдегидные смолы — продукты совместной конденсации мочевины, меламина и формальдегида, модифицированные мочевино- и меламиноформальдегидные смолы (этерифицированные спиртами и совмещенные с другими смолами). Все они являются термореактивными и в неотвержденном состоянии имеют небольшую молекулярную массу, что позволяет отнести их к олигомерам.

По выпуску карбамидные олигомеры занимают первое место среди термореактивных смол. В 1975 г. в Японии произведено 670 тыс. т., в ФРГ 500 тыс. т., в США 475 тыс. т. карбамидных олигомеров и пластмасс на их основе.

В СССР производство мочевино- и меламиноформальдегидных смол превышает 600 тыс. т. К 1980 г. их выпуск увеличится в 1,5 раза. Смолы этого типа готовят в виде растворов в воде и органических растворителях, в виде суспензий и сухих порошков. Только порошкообразные смолы могут длительное время (1—2 года) сохранять свои технологические свойства в широком интервале температур от —40 до +40 °С.

Основное назначение карбамидных олигомеров (90% общего выпуска) — связующее для производства древесностружечных плит, фанеры, гнутоклееных деталей мебели, спортинвентаря и др. Олигомеры используются также в качестве клеев, пропиточных растворов, лаков, красок и эмалей. Их применяют для получения аминопластов (пресс-материалов, содержащих порошкообразный органический или минеральный наполнитель), слоистых пластиков на основе бумаги и ткани (хлопчатобумажной, стеклянной, асбестовой), пенопластов и других материалов. Для получения смол, отличающихся в отвержденном состоянии более высокой водостойкостью, твердостью, тепло- и дугостойкостью, мочевину частично или полностью заменяют меламином. Карбамидные смолы модифицируют водорастворимыми полимерами, латексами и различными олигомерами.

Основными направлениями технического прогресса в производстве карбамидных смол являются интенсификация непрерывных процессов с увеличением единичной мощности агрегатов с

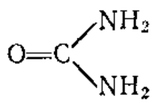
15 тыс. т/год до 30, 60, 100 тыс. т/год, использование безметанольного концентрированного (55%-ного) формалина и гранулированной мочевины. Непрерывные способы, кроме улучшения качества и стабильности смол, позволяют максимально автоматизировать процессы, рационально ими управлять и тем самым получать более высокие технико-экономические показатели. При периодических способах производства карбамидных смол затраты на сырье и материалы возрастают на 9%, а энергозатраты на 70%. Полная себестоимость их увеличивается на 14%.

В настоящее время в СССР карбамидные смолы производятся предприятиями химической (40%), лесной и деревообрабатывающей (44%), нефтеперерабатывающей и нефтехимической (10%) и других отраслей (6%) промышленности.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АМИДОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

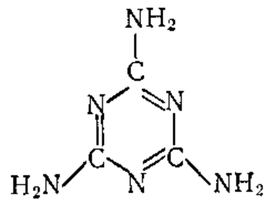
Основными видами сырья для получения амидоальдегидных смол являются мочевина, меламин и формальдегид.

Мочевина, получаемая из аммиака и двуокиси углерода, представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 132,7 °С и плотностью 1330 кг/м³. Мочевина является диамидом угольной кислоты (карбамидом):



Водные растворы мочевины имеют нейтральную реакцию на лакмус, но наличие NH_2-групп обусловливает слабый основной характер (константа ионизации в воде при 25 °С равна $1{,}5 \cdot 10^{-14}$), органические и неорганические кислоты образуют с ней соли.

Меламин (цианурамид, триаминотриазин) представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 354 °С и плотностью 1570 кг/м³, плохо растворимый в воде. Строение его выражается формулой:



Получают его из дициандиамида или мочевины и аммиака при 350—500 °С и давлении 10—40 МПа.

Меламин — слабое основание ($K_1 = 1{,}26 \cdot 10^{-9}$; $K_2 = 1{,}58 \cdot 10^{-14}$; $K_3 = 1 \cdot 10^{-17}$), но более сильное, чем мочевина; водные растворы его имеют слабощелочную реакцию; с кислотами он образует соли. Меламин хорошо растворяется в водных растворах едкого натра и едкого кали, хуже — в воде (5% при 100 °С).

Формальдегид (муравьиный альдегид) — газообразное вещество со своеобразным острым запахом (температура кипения — 21 °С).

Формальдегид легко растворяется в воде (растворы называются формалином) и спиртах. (Вода поглощает до 50% CH_2O.) В водных растворах в нейтральной и щелочной средах он находится в гидратированной форме — в виде метиленгликоля:

$$CH_2O + H_2O \rightleftarrows HOCH_2OH$$

Метиленгликоль в водных растворах любой концентрации склонен к поликонденсации с образованием полиоксиметиленгликолей:

$$HOCH_2OH + nHOCH_2OH \rightleftarrows HO(CH_2O)_nCH_2OH + nH_2O$$

При этом образуются димеры ($n = 1$), олигомеры ($n = 2 \div 8$) и в определенных условиях (длительное хранение, низкая температура, высокая концентрация CH_2O) полимер, выпадающий в осадок в виде порошка, — параформ ($n = 9 \div 100$). При нагревании он растворяется в формалине, деструктируя до метиленгликоля. Выпадение полимера замедляется при добавлении в раствор метилового спирта, который образует монометиловые эфиры полиоксиметиленгликолей и препятствует росту молекул полимера.

Для формальдегида характерны следующие реакции, представляющие интерес при производстве смол.

Одновременное самоокисление и самовосстановление альдегидной группы в присутствии водного раствора щелочи, сопровождающееся образованием метилового спирта и муравьиной кислоты.

Образование ацеталей при нагревании формалина со спиртами (например, бутиловым):

$$CH_2O + 2C_4H_9OH \longrightarrow C_4H_9OCH_2OC_4H_9 + H_2O$$

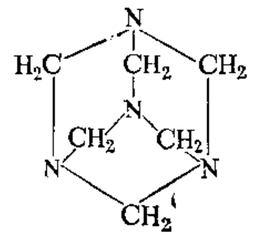
Образование уротропина при действии аммиака на формалин:

$$6CH_2O + 4NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

Основными промышленными способами получения формальдегида является каталитическое окисление кислородом воздуха метилового спирта и некоторых углеводородов (метана, пропана, бутана, изобутана) при 400—600 °С.

Формалин выпускают с содержанием до 40 г формальдегида в 100 мл продукта.

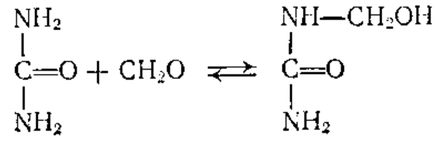
Уротропин (гексаметилентетрамин, гексамин) — белый кристаллический порошок, легко растворяющийся в воде:



Уротропин — слабое органическое основание, но более сильное, чем мочевина; с кислотами образует соли.

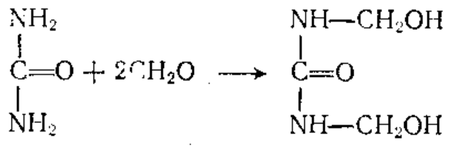
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЧЕВИНЫ И МЕЛАМИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ. СТРОЕНИЕ И ОТВЕРЖДЕНИЕ АМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Мочевиноформальдегидные смолы. В щелочной среде (pH = $= 11 \div 13$) из мочевины и формальдегида независимо от соотношения компонентов образуется монометилолмочевина:



В случае проведения реакции в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7—8) мочевина с формальдегидом в зависимости от исходного соотношения компонентов и температуры также образует моно- и диметилолмочевину.

При 20—50 °С и мольном отношении мочевина : формальдегид = 1 : 1 образуется монометилолмочевина, которая при более высокой температуре превращается в смолу линейного строения. При 20—75 °С и мольном отношении мочевина : формальдегид = = 1 : 2 образуется диметилолмочевина:

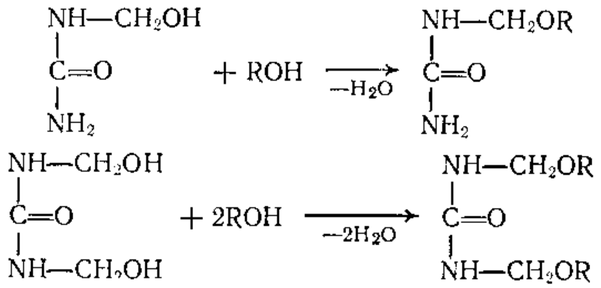


Процесс протекает в две стадии: сначала из мочевины и формальдегида получается монометилолмочевина, а затем более медленно присоединяется вторая молекула формальдегида и образуется диметилолмочевина.

Монометилолмочевина — белое кристаллическое вещество, плавящееся после перекристаллизации из спирта при 111 °С. Она растворяется в холодной воде и метиловом спирте.

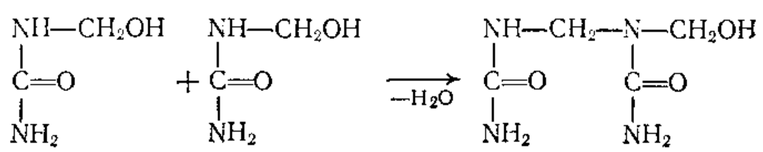
Диметилолмочевина после перекристаллизации из 80%-ного спирта плавится при 126 °С. При 137—138 °С расплавленный продукт отщепляет воду и формальдегид и затвердевает, превращаясь в аморфное вещество, разлагающееся без плавления при 260 °С. Диметилолмочевина хорошо растворяется в воде (400 г/л по сравнению с 150 г/л монометилолмочевины) и при нагревании в метиловом и этиловом спиртах.

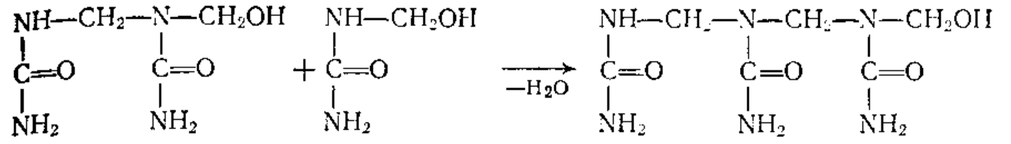
Обработка моно- и диметилолмочевины спиртами в присутствии кислых катализаторов приводит к получению простых эфиров:



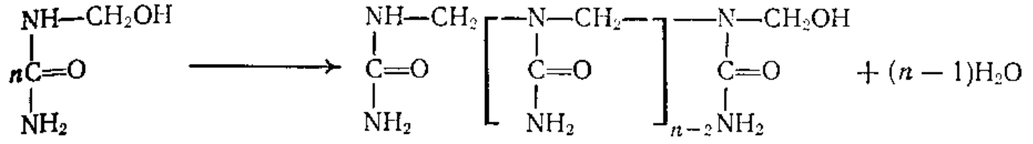
В слабокислой среде (pH 5—6,5) из мочевины и формальдегида при избытке формальдегида образуются низкомолекулярные смолы (олигомеры), молекулярная масса которых определяется температурой и продолжительностью реакции поликонденсации.

Из монометилолмочевины образуются только линейные олигомеры:





В общем виде:



Или процесс может протекать таким образом:

$$NH_2CONHCH_2OH + NH_2CONHCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} NH_2CONH{-}CH_2{-}NHCONH{-}CH_2OH \text{ и т. д.}$$

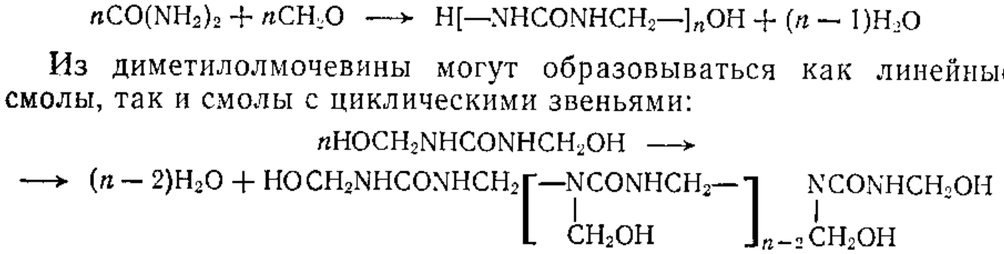
до получения продукта линейного строения

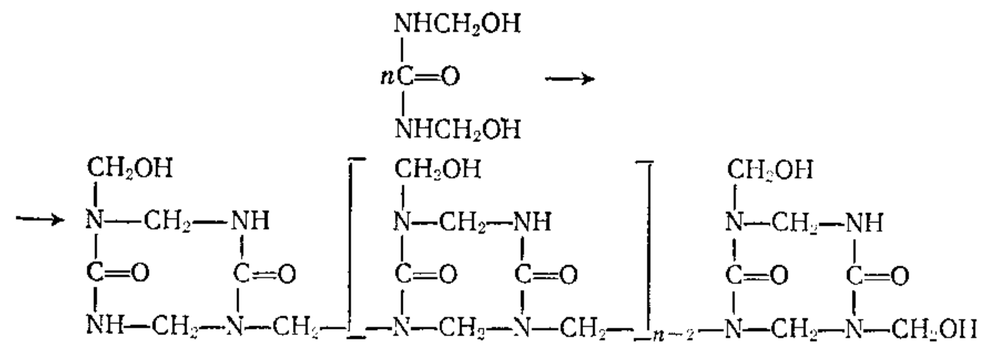
$$NH_2CONHCH_2[{-}NHCONHCH_2{-}]_nNHCONHCH_2OH$$

В общем виде образование мочевиноформальдегидных смол при мольном соотношении мочевина: формальдегид = 1 : 1 может быть представлено схемой:

$$n CO(NH_2)_2 + n CH_2O \longrightarrow H[{-}NHCONHCH_2{-}]_nOH + (n-1)H_2O$$

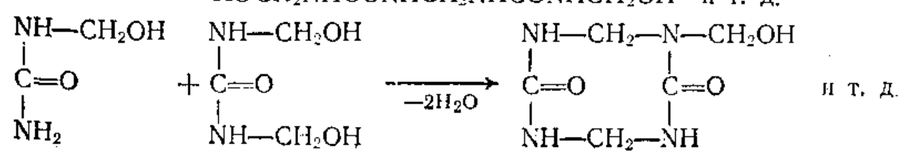
Из диметилолмочевины могут образовываться как линейные смолы, так и смолы с циклическими звеньями:





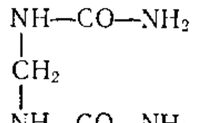
Аналогично протекает реакция взаимодействия моно- и диметилолмочевины:

$$HOCH_2NHCONH_2 + HOCH_2NHCONHCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} HOCH_2NHCONHCH_2NHCONHCH_2OH \text{ и т. д.}$$

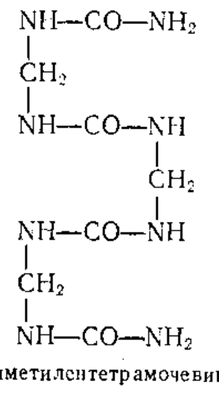


Таким образом, неотвержденные мочевиноформальдегидные смолы (МФС) представляют собой смеси молекул небольшой молекулярной массы (олигомеров). Из-за высокой реакционной способности компонентов и разнообразия направлений реакции поликонденсации возможно приготовление смол различного строения. Основной их особенностью является присутствие метилольных групп, способных к дальнейшей поликонденсации. Содержание метилольных групп в смоле тем выше, чем больше участвовало в реакции формальдегида.

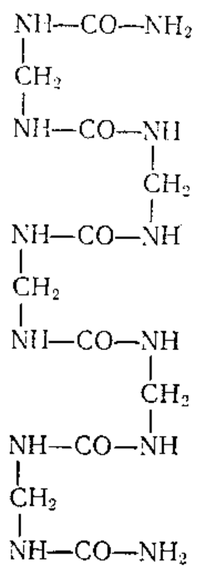
В слабокислой среде (pH 5—6,5) из мочевины и формальдегида при избытке мочевины получают метилендимочевину с температурой плавления 218 °С, триметилентетрамочевину и пентаметиленгексамочевину:



метилендимочевина



триметилентетрамочевина



пентаметиленгексамочевина

В общем виде их строение можно представить следующей формулой:

$$(n+1)CO(NH_2)_2 + nCH_2O \longrightarrow H[-NHCONHCH_2-]_nNHCONH_2 + nH_2O$$

В сильнокислой среде (pH 1—4) мочевина с формальдегидом, взятые в мольном отношении 1 : 1 или 1 : 2, быстро вступают в реакцию и образуют аморфные, нерастворимые продукты. Скорость реакции поликонденсации растет с повышением кислотности среды. Строение их аналогично полимерным метиленмочевинам общей формулы:

$$[-NH-CO-NH-CH_2-]_n$$

Безводные моно- и диметилолмочевины при нагревании выше температур плавления превращаются в полиметиленмочевины.

Этот процесс сопровождается выделением воды и формальдегида. Нагревание их водных растворов в нейтральной, слабокислой или слабощелочной среде приводит к образованию смол, растворимых в воде. Если нейтральная и слабощелочная среды более благоприятны для образования метилольных производных, то слабокислая среда — для получения смол, а сильнокислая — для их отверждения. Энергия активации реакции поликонденсации мочевины и формальдегида в нейтральной или щелочной среде достигает 60,0—66,8 кДж/моль, а в кислой снижается до 50 кДж/моль.

Вязкость водного раствора смолы увеличивается по мере увеличения продолжительности и повышения температуры конденсации. Отгон при атмосферном или пониженном давлении части воды также приводит к увеличению вязкости раствора. Кроме воды, в которой растворимы продукты поликонденсации мочевины и формальдегида, при получении смол в производстве лаков и красок находят применение и другие растворители (например, бутиловый спирт).

Отверждение МФС происходит лишь в том случае, если они содержат свободные метилольные группы. Процесс взаимодействия молекул сопровождается выделением воды и формальдегида и образованием поперечных связей между молекулами. Чем больше метилольных групп в смоле, тем выше плотность сшивки молекул и лучше качество отвержденного продукта. Возможно протекание четырех основных реакций:

1) $-NH-CH_2OH + H_2N-CO-NH- \xrightarrow[-H_2O]{} -NH-CH_2-NH-CO-NH_2$

2) $-NH-CH_2OH + -NH-CH_2- \xrightarrow[-H_2O]{} -NH-CH_2-\underset{\displaystyle |}{N}-CH_2-$

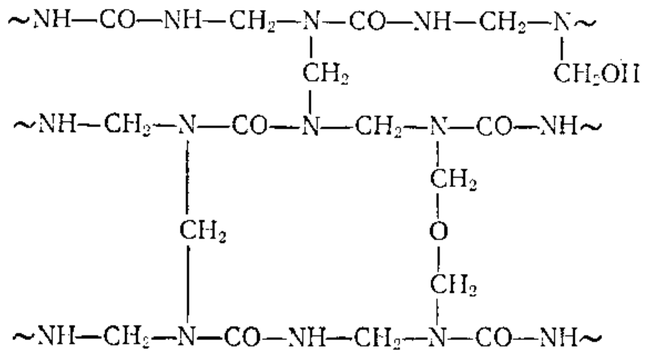
3) $-HN-CH_2OH + HOCH_2-NH- \xrightarrow[-H_2O]{} -NH-CH_2-O-CH_2-NH-$

4) $-NH-CH_2OH + HOCH_2-NH- \xrightarrow[-H_2O,\ CH_2O]{} -NH-CH_2-NH-$

На скорость этих реакций сильное влияние оказывает температура и катализаторы кислого характера. При низких температурах даже в присутствии значительных количеств катализатора не удается получить водостойкие отвержденные продукты. Лучшая водостойкость достигается при температурах выше 130 °С. В тех случаях, где не требуется повышения водостойкости, с помощью кислых катализаторов можно снизить температуру отверждения до 5—20 °С.

Катализаторами холодного отверждения МФС являются сильные минеральные кислоты (серная, соляная, фосфорная), соли (хлориды аммония, цинка), эфиры серной кислоты (дибутилсульфат и др.), ароматические сульфокислоты (бензол-, толуол- и нафталинсульфокислоты). При необходимости ускорить отверждение МФС при нагревании употребляют сильные органические кислоты (щавелевую, бензойную, лимонную и др.), соли (нитрат цинка, хлорид магния и др.).

Образование сшитых МФС можно представить схемой:



Плотность поперечных связей между молекулами в отвержденных МФС все же невелика. Изучение процесса отверждения показало, что оно протекает через три стадии. В стадии А смола представляет собой вязкую жидкость, легко растворимую в воде. Температура стеклования ее не ниже —5 °С. В стадии Б смола представляет собой рыхлое, набухшее в воде, студнеобразное тело, переходящее при дальнейшем нагревании в более плотное состояние. В стадии В смола представляет собой твердое и плотное вещество, нерастворимое и неплавкое.

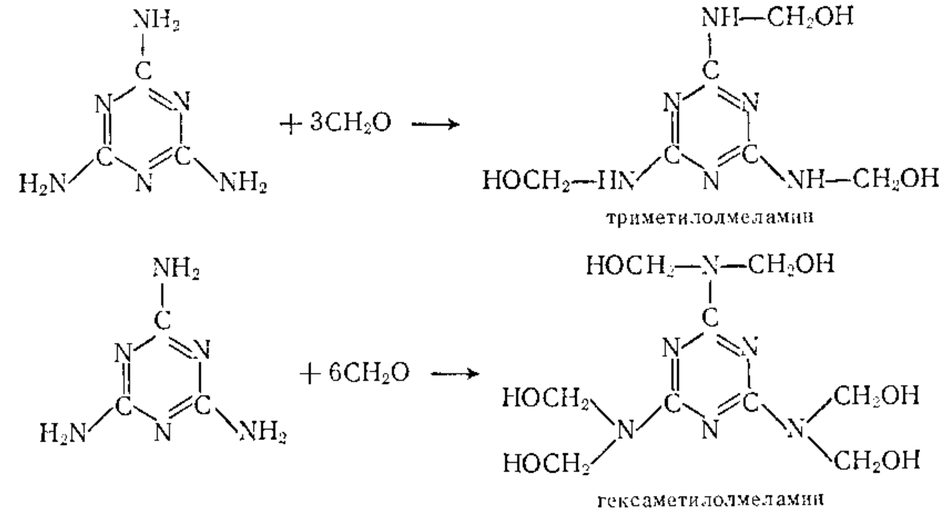
Переход смолы из стадии А в стадию Б сопровождается ухудшением растворимости в воде, низших спиртах и глицерине. В этом состоянии смола скорее всего представляет собой линейный полимер, составленный из более длинных (по сравнению с исходной смолой) цепей. При переходе смолы в стадию В происходит выделение 20—25% воды и потеря растворимости. Отвержденная смола набухает в воде, спирте, формалине и глицерине. Набухание показывает, что число поперечных связей в ней невелико. Этот вывод подтверждается малой стойкостью отвержденной смолы к горячей воде и водным растворам кислот, а также легкостью деструкции при нагревании (с небольшим выходом кокса).

Меламиноформальдегидные смолы (МЛФС). Эти смолы получают из меламина и формальдегида. Закономерности их образования и отверждения близки к закономерностям образования и отверждения мочевиноформальдегидных смол.

Присоединение формальдегида к меламину протекает с заметной скоростью уже при 40 °С. При этом образуются метилольные производные. Наиболее благоприятной является нейтральная или слабощелочная среда (pH 7—8,5). Легко присоединяются лишь три моля формальдегида на один моль меламина — образуется триметилолмеламин. Следующие три моля присоединяются в более жестких условиях (при значительном избытке формальдегида и температуре выше 80 °С), причем в процессе реакции можно выделить тетра-, пента- и гексаметилолмеламин.

Метилольные производные меламина хорошо растворяются в горячей воде, но быстро осаждаются в виде кристаллических продуктов при охлаждении растворов. Ниже показано получение три-

и гексаметилолмеламина:



Энергия активации образования моно-, ди- и триметилолмеламина соответственно составляет 67,2, 71,4, 78,8 кДж/моль.

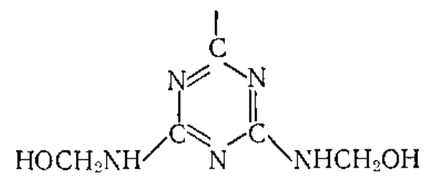
Конденсация метилольных групп меламина происходит в слабощелочной, нейтральной и кислой средах. Возможны следующие реакции:

1) $RNHCH_2OH + HOCH_2NHR \longrightarrow RNHCH_2{-}N(CH_2OH){-}R + H_2O$

2) $RNHCH_2OH + RNHCH_2OH \longrightarrow RNHCH_2NHR + H_2O + CH_2O$

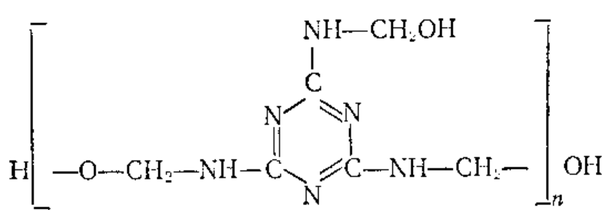
3) $RNHCH_2OH + HOCH_2NHR \longrightarrow RNHCH_2OCH_2NHR + H_2O$

где R:



В указанных реакциях метиленовые и простые эфирные связи возникают за счет метилольных групп и процесс образования смолы сопровождается выделением воды. Поскольку в каждой молекуле имеется три реакционных центра, получаются смолы разветвленного строения.

На стадии образования низкомолекулярных МЛФС их строение в общем виде можно изобразить следующим образом:

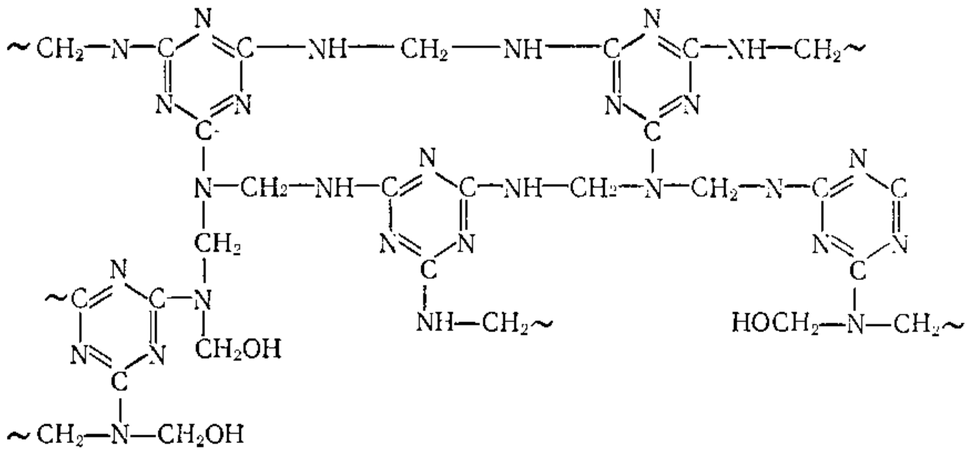


Число простых эфирных связей начинает возрастать при температуре выше 130 °С, однако при 150—180 °С вследствие выделения формальдегида образующиеся диметиленэфирные группы превращаются в метиленовые:

$$—CH_2—O—CH_2— \longrightarrow —CH_2— + CH_2O$$

В кислой среде метилолмеламин реагирует со спиртами, образуя эфиры — кристаллические вещества, превращающиеся при нагревании в присутствии воды в неплавкие и нерастворимые смолы. Процесс сопровождается отщеплением спирта и формальдегида; ускорителями служат кислоты и соли сильных кислот (хлориды аммония, цинка и др.).

При хранении водных растворов МЛФС наблюдается медленное возрастание вязкости, что указывает на дальнейшее протекание реакции конденсации. Этот процесс может проходить до превращения раствора в прозрачный или просвечивающий гель, характеризующийся наличием поперечных связей в смоле:



Таким образом, длительное хранение растворов смолы, повышение температуры и снижение pH среды приводят к гелеобразованию. Его можно предотвратить повышением pH растворов смолы до 9,0—9,5, например, добавлением небольших количеств буры (0,05—2,0% по отношению к смоле).

При высокой температуре (130—150 °С) и в присутствии кислого катализатора отверждение МЛФС происходит быстро. Повышенная по сравнению с мочевиной функциональность меламина определяет возникновение в смоле большого числа поперечных связей. МЛФС обладают лучшими, чем МФС, водо- и теплостойкостью, твердостью и блеском.

ПРОИЗВОДСТВО ОЛИГОМЕРНЫХ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Условия производства МФС очень разнообразны. Процесс может быть проведен в слабощелочной, нейтральной и слабокислой средах при температурах от 15 до 100 °С, в присутствии различных конденсирующих веществ или без них, при частичном или полном удалении воды во время реакции, добавлении растворителей и т. п. В промышленности из мочевины и формалина готовят конденсационные растворы, водные растворы смол и сухие смолы.

Конденсационные растворы. Это растворы в воде смесей моно- и диметилолмочевины, которые получают в слабощелочной среде (pH 7—8) при невысокой температуре (15—40 °С). Соотношение вводимых в реакцию компонентов: 1,5—2 моль формальдегида на 1 моль мочевины. Время реакции 2—3 ч.

Конденсационные растворы при pH 7 могут выдерживать сравнительно длительное хранение. При стоянии раствора из него постепенно выделяются кристаллические метилольные производные мочевины. Для предотвращения этого конденсационные растворы хранят при 35—40 °С или добавляют 1—5% веществ, образующих с водой высоковязкие растворы и не вступающих в реакцию с компонентами конденсационного раствора. К таким веществам относятся водорастворимые сложные и простые эфиры целлюлозы, поливинилметиловый эфир, натриевые соли полиакриловой кислоты и др.

Конденсационные растворы пригодны для пропитки целлюлозного волокна и древесной муки, для изготовления клеев и пропитки тканей.

Растворы смол. Перевод метилольных производных мочевины в смолу осуществляется при нагревании до 70—100 °С или при понижении pH до 5—6. Отверждение смол проводят в более кислой среде ($pH < 3$) или при нагревании до 135—145 °С.

Немодифицированные и неотвержденные МФС растворяются в воде и в низших спиртах; после модификации, например этерификацией, они становятся растворимыми в неполярных органических растворителях. Смолы, растворимые в воде, получают как из мочевины и формальдегида по реакции поликонденсации, так и при нагревании метилольных производных мочевины в присутствии катализаторов: кислот и оснований, солей кислого характера (например, $MgCO_3$, NH_4Cl, $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $CuSO_4$, NH_4HSO_4).

Для получения смол можно смешивать все компоненты одновременно или в процессе конденсации постепенно добавлять водный раствор мочевины к реакционной смеси.

Водные растворы МФС получают периодическим и непрерывным методами. Обычно на 1 моль мочевины расходуется 1,5—2 моль формальдегида. Процесс может быть осуществлен в слабокислой (pH 5,0—6,5) или в слабощелочной (pH 7—8) среде при температурах 70—100 °С в течение 8 мин — 3 ч в зависимости от марки смолы и технологического оформления процессов.

Технологический процесс производства конденсационных растворов и смол периодическим методом состоит из следующих стадий: подготовка и загрузка сырья, приготовление и слив раствора смолы (рис. X.1).

Формалин, не содержащий параформа, поступает из мерника в реактор *1*. Измельченная в дробилке мочевина подается в

емкость с ворошителем, откуда загружается в реактор *1* с помощью шнековых питателей. Для модификации смолы из мерников добавляют различные спирты — бутиловый, диэтиленгликоль и др. В реактор *1* также вводят кислые катализаторы (водный раствор щавелевой кислоты и др.) и нейтрализующие вещества (аммиачную воду, водные растворы едкого натра и уротропина) до получения нужного значения pH среды.

Раствор смолы готовят в реакторах объемом 5—30 м³ из нержавеющей стали, никелевых сплавов или биметалла сталь — никель. После загрузки всех компонентов по рецептуре процесс поликонденсации проводят при непрерывном перемешивании до получения продукта заданных свойств при температурах 15—40 °С (конденсационные растворы) и 70—100 °С (растворы смол). Если процесс проводят при повышенной температуре к реактору, должен быть подключен холодильник для конденсации паров метиленгликоля и воды и возврата их в реактор. Концентрирование реакционной смеси чаще всего осуществляется при разрежении, поэтому установка для приготовления смеси снабжается вакуум-насосом и приемником для сбора конденсата. После окончания реакции поликонденсации раствор охлаждают до 25—30 °С, определяют его pH и добавляют расчетное количество аммиачной воды до pH 7—8.

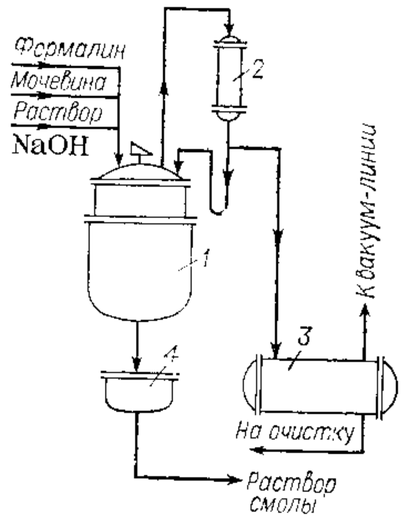


Рис. X.1. Схема производства мочевиноформальдегидной смолы периодическим методом:

1 — реактор; *2* — холодильник; *3* — приемник конденсата; *4* — фильтр.

Концентрирование реакционной смеси (сушку) проводят в том же реакторе *1*, соединенном с холодильником *2* и вакуум-приемником *3* при остаточном давлении 13—26 кПа и температуре 50—70 °С. Контроль процесса осуществляют по показателю преломления и вязкости раствора.

Конденсационный раствор или раствор смолы после отключения вакуума и охлаждения через фильтр *4* переводят в сборник.

МФС лучше всего получать непрерывными методами, позволяющими в 2—3 раза повысить производительность оборудования, автоматизировать процесс и интенсифицировать его в 8—10 раз. По одному из вариантов МФС непрерывным методом производят следующим образом (рис. X.2).

В аппарате *1* готовят 4%-ный раствор (pH 7,0—7,5) уротропина в 36—37%-ном формалине. Этот раствор через фильтр *2* насосом подается в напорный бак *3*, откуда через расходомер непрерывно поступает в реактор *4*.

Мочевина измельчается на дробилке, затем через емкость с ворошителем *5*, шнековые питатели *6* и *8* и автоматические весы *7*

непрерывно подается в реактор *4*. Питатель *6* включается автоматически через реле времени и в течение 13—15 с подает на автоматические дозировочные весы *7* порцию мочевины. Точность взвешивания ±1%. Далее мочевина порциями сбрасывается в питатель *8*, после чего реле на 36—38 с отключает питатель *6*. Затем цикл повторяется. Время подачи порции мочевины автовесами 51 с. Питатель *8* работает непрерывно и подает каждую навеску мочевины в реактор за 40—50 с. Остальные 10—20 с цикла питатель *8* работает вхолостую.

Скорость подачи реагентов в реактор *4* такова, что время пребывания в нем смеси (время контакта) составляет 8 мин. Мольное соотношение мочевина : формальдегид = = 1 : 1,5. Смесь непрерывно перемешивается турбинной мешалкой. Температура в реакторе поддерживается около 80 °С подачей пара во внутренний змеевик. Экспериментальный коэффициент теплопередачи — около 80 Вт/(м²·°С). В реакторе имеется стальная вертикальная перегородка, которая делит его объем в отношении 3:1. Эта перегородка опущена на 2/3 высоты уровня жидкости в реакторе. Исходные компоненты подаются в малую зону. Конденсационный раствор с содержанием свободного формальдегида 4—4,5% и pH 8,8—9,2 непрерывно отводится из большой зоны, фильтруется на крупноячеистом фильтре *10*, охлаждается до 25—27 °С в пленочном холодильнике *11* и насосом через фильтр *12* подается либо в непрерывный мешатель, либо (как показано на рис. X.2) накапливается в приемнике *13* для последующей периодической переработки.

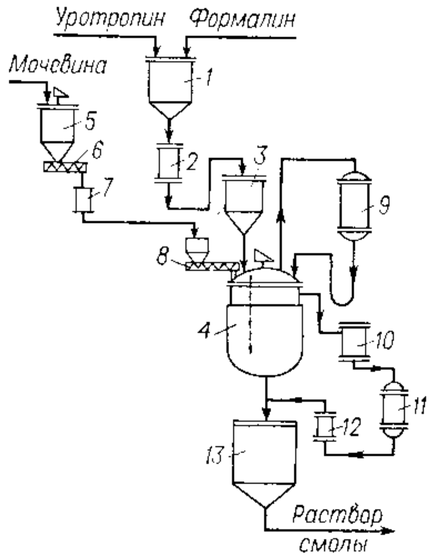


Рис. X.2. Схема производства мочевиноформальдегидной смолы непрерывным методом:

1 — аппарат для приготовления раствора уротропина в формалине; *2*, *10*, *12* — фильтры; *3* — напорный бак; *4* — реактор; *5* — емкость с ворошителем; *6*, *8* — шнековые питатели; *7* — дозировочные весы; *9*, *11* — холодильники; *13* — приемник.

В настоящее время получили развитие и другие разновидности непрерывного метода производства МФС: последовательная поликонденсация в щелочной и кислой средах по двухаппаратной схеме (смолы типа УКС — унифицированная карбамидная смола) и высокотемпературный процесс, проводимый при 110—160 °С под давлением и пригодный для получения как МФС, так и МЛФС (см. рис. X.5).

Технологический процесс производства МФС типа УКС непрерывным методом состоит из следующих стадий: приготовление реакционного раствора, последовательная конденсация в щелочной и слабокислой средах, нейтрализация, концентрирование,

дополнительная поликонденсация, стабилизация, стандартизация раствора смолы и слив в тару (рис. X. 3).

Смесь формалина и 2%-ного водного раствора едкого натра с pH 4,8—6,5, полученную в смесителе *1*, прокачивают через аппарат *2*, в который загружена измельченная на зубчатой дробилке мочевина, до полного растворения мочевины. Раствор, имеющий pH 7,5—8,5 и температуру 25—35 °С, непрерывно подают в реактор *3*, снабженный якорной мешалкой, холодильником и рубашкой

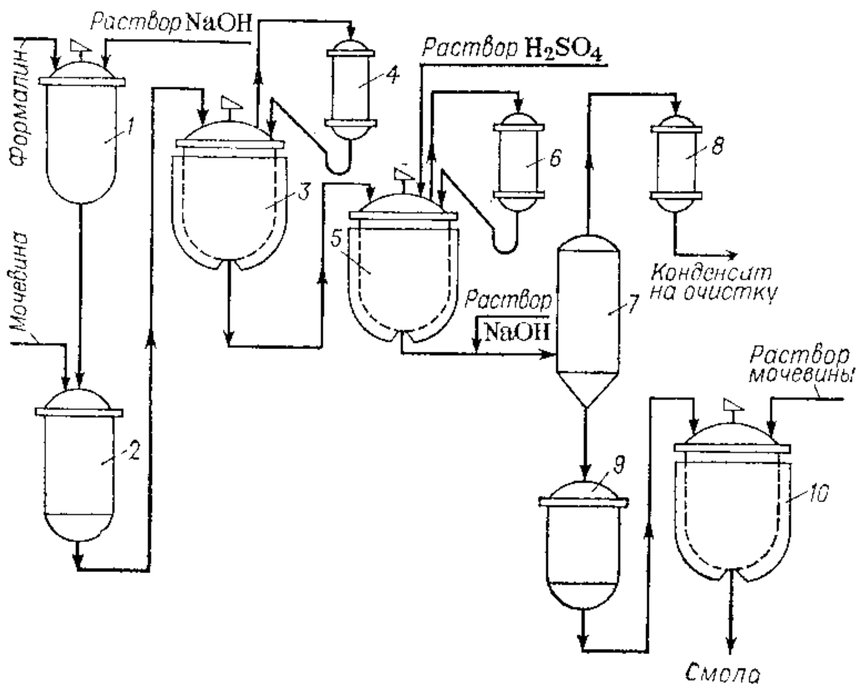


Рис. X. 3. Схема производства мочевиноформальдегидных смол типа УКС непрерывным методом:

1 — смеситель; *2* — аппарат для растворения мочевины; *3* — реактор для поликонденсации в щелочной среде; *4, 6* — холодильники; *5* — реактор для поликонденсации в кислой среде; *7* — кожухотрубный выпарной аппарат; *8* — сепаратор; *9* — сборник; *10* — реактор для дополнительной поликонденсации.

для обогрева и охлаждения. При непрерывном перемешивании и температуре 90—98 °С происходит образование метилольных производных мочевины и их поликонденсация в олигомерный продукт. Кислотность среды при этом увеличивается и достигает pH 6—7. Пары охлаждаются в холодильнике *4* и стекают обратно в реактор *3*.

Реакционный раствор непрерывно перетекает из реактора *3* в реактор *5* для дальнейшей поликонденсации при 94—98 °С в кислой среде (pH 5,0—5,4), создаваемой непрерывно поступающим 0,5—1,0%-ным водным раствором серной кислоты. Пары конденсируются в холодильнике *6* и стекают в реактор. При достижении определенной вязкости (например, 14—15 с по вискозиметру ВЗ-1) раствор смолы непрерывно подается в кожухотрубный выпарной аппарат *7*, соединенный с сепаратором *8*, для нейтрализации до

pH 7—8 2%-ным раствором едкого натра и концентрирования при 96—100 °С до достижения вязкости 50—120 с. Через трубы теплообменника проходит раствор смолы, а в межтрубное пространство подают пар давлением до 0,4 МПа. Пары (воды, формалина и метилового спирта) выходят из сепаратора и поступают на охлаждение, а затем конденсат передают на очистку.

Раствор смолы определенной вязкости переводят в сборник *9*, где нейтрализуют до pH 7—8, а затем — в реактор *10*, в который вводят 65%-ный водный раствор мочевины, и проводят дополнительно поликонденсацию смолы при 60—85 °С с целью снижения остаточного содержания формальдегида до 0,5—1,2%. Готовый раствор смолы стабилизируют 25%-ным раствором едкого натра (доводят pH до 7,5—9,0) для увеличения ее срока хранения (повышения жизнеспособности), стандартизуют в крупные партии и сливают в бочки или цистерны (на рис. X. 3 эти операции не показаны).

Технические МФС, представляющие собой 30—70%-ные растворы, содержат 0,5—4% свободного формальдегида и имеют вязкость в широких пределах в зависимости от рецептуры смолы и ее назначения (от 10 до 100 мПа·с).

Для повышения водостойкости, гидрофобности и адгезии, для придания растворимости в органических растворителях и улучшения совместимости с другими полимерами и компонентами, входящими в состав клеев, лаков и эмалей, МФС обычно модифицируют.

На стадии синтеза смол часть метилольных групп можно этерифицировать спиртами одноатомными (бутиловым, фурфуриловым и др.) или многоатомными (этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолем, глицерином).

Например, модификация бутиловым спиртом проводится при совместной конденсации мочевины, формальдегида и бутилового спирта, взятого в избытке. Процесс заканчивают при 115—117 °С получением 60—70%-ного раствора олигомеров в бутиловом спирте, который хорошо совмещается с алкидными, полиэфирными и эпоксидными смолами, нитроцеллюлозой, растительными маслами.

Модификация фурфуриловым спиртом, добавляемым в водный раствор МФС, позволяет получать композиции, хорошо совмещающиеся с наполнителями (песком и др.), что важно при изготовлении литейных стержней для алюминиевого и чугунного литья, и обладающие повышенной механической прочностью и термостойкостью.

Гликоли, вводимые в реакционную смесь из мочевины и формалина, участвуют в совместной реакции поликонденсации при 100—115 °С и обеспечивают получение МФС, обладающих повышенной адгезией и пониженной хрупкостью. Клеящие свойства МФС возрастают при введении в растворы поливинилацетатной дисперсии и латексов каучуков.

Для модификации МФС также вводят меламин, фенол, фурфурол, которые частично заменяют мочевину и формальдегид.

Сухие смолы. Выделение неотвержденных МФС встречает большие трудности, поскольку смола является гидрофильным веществом, легко абсорбирующим влагу и смешивающимся с водой в любых соотношениях.

Сухие МФС получают различными методами: 1) охлаждением раствора до осаждения смолы, при этом твердое вещество после фильтрования подвергается сушке в тонком слое; 2) отгонкой воды при пониженном давлении до получения вязкого сиропа, твердеющего при охлаждении; порошкообразный продукт получают измельчением смолы; 3) сушкой раствора смолы, например, в распылительной сушилке непрерывного действия. Последний метод получил наиболее широкое применение.

Сушку в распылительной камере проводят воздухом, нагреваемым топочными газами в рекуператоре до 150—250 °С. 45—55%-ный водный раствор смолы, полученный при мольном отношении мочевина : формальдегид = 1 : 2 и продолжительности конденсации 2,5—3,5 ч, подается на вращающийся диск сушилки или распыляется через форсунку на капли диаметром 50—150 мкм навстречу току воздуха. Вода испаряется, а сухая порошкообразная смола оседает на дно камеры и выводится из нее шнеком или пневмотранспортером.

В некоторых случаях для снижения липкости порошка и уменьшения склонности к потере растворимости в раствор смолы перед распылением вводят 2—5% аэросила и других минеральных добавок.

Порошок МФС белого цвета с размером частиц 20—30 мкм имеет насыпную плотность 400—600 кг/м³. Он хорошо растворяется в воде, а при хранении адсорбирует 12—15% влаги из воздуха. В связи с этим порошки хранят в герметичной таре.

Порошкообразные смолы широко используются для изготовления фанеры, древесноволокнистых плит и древеснослоистых пластиков.

МФС бесцветны. Они сочетают в себе достаточно высокую теплостойкость и удовлетворительные диэлектрические свойства со светостойкостью и способностью легко окрашиваться в любой цвет. Смолы всех типов способны отверждаться на холоду и при нагревании, а также в присутствии органических кислот, кислых солей и кислых эфиров.

МФС широко используются в качестве связующих в пресс-порошках, применяемых для изготовления деталей электроарматуры и строительных деталей, для пропитки бумаги при производстве декоративного облицовочного материала, в качестве клеев для склеивания и пропитки древесины и тканей, для проклейки бумаги и картона. На основе МФС получают пористые материалы, отличающиеся высокими тепло- и звукоизоляционными показателями и низкой кажущейся плотностью.

Аналогично МФС готовят и меламиноформальдегидные смолы. Применяют их для тех же целей, но они обладают повышенной механической прочностью, водостойкостью и теплостойкостью.

ПРОИЗВОДСТВО ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПРЕСС-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЧЕВИНО- И МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Аминопласты — пресс-материалы на основе мочевиноформальдегидных (мочевиномеламиноформальдегидных) смол и наполнителя — сульфитной целлюлозы. Процесс производства пресс-порошков мокрым способом включает следующие стадии: пропитка наполнителя конденсационным раствором, сушка и измельчение массы, просеивание пресс-порошка (рис. X. 4).

В состав пресс-порошка входит МФС, сульфитная отбеленная целлюлоза, пигменты и красители, смазочные вещества и катализаторы отверждения. В водный раствор метилолмочевины (кон-

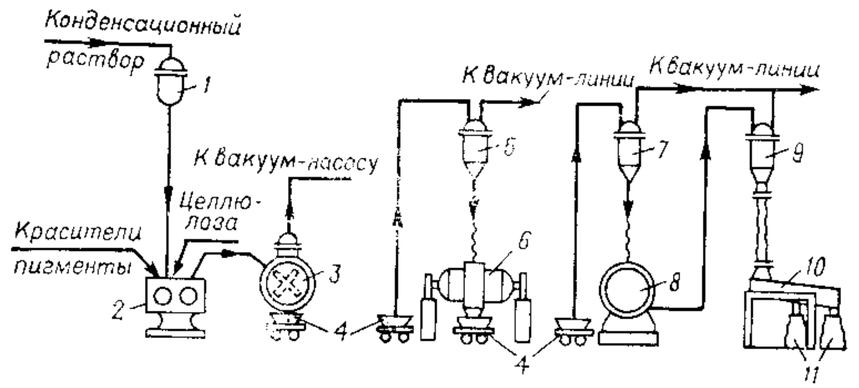


Рис. X. 4. Схема производства мочевиноформальдегидного пресс-порошка (аминопласта):

1 — мерник конденсационного раствора; *2* — смеситель-измельчитель; *3* — гребковая вакуум-сушилка; *4* — бункеры-тележки; *5, 7, 9* — бункеры; *6* — шаровая мельница; *8* — смеситель; *10* — сито; *11* — тара для пресс-порошка.

денсационный раствор), полученный при 30—35 °С из мочевины, 37%-ного формалина и уротропина, взятых в массовом соотношении 100:202,7:7, добавляют 10—14%-ный раствор щавелевой кислоты до получения pH 6,8—7,4 и после фильтрования подают в мерник *1*, а затем в смеситель *2* с двумя Z-образными лопастями (объем смесителя 0,8—1,0 м³). В смеситель сначала постепенно загружают сульфитную целлюлозу в виде листов или предварительно измельченную на резательной машине или ножевой мельнице, а затем добавки: смазочные вещества (например, стеарат цинка), пигменты (литопон и др.), красители. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в смеситель, ч. (масс.):

Конденсационный раствор	100
Целлюлоза сульфитная	25
Добавки	3

Смешение проводится при 35—45 °С в течение 2—3 ч, а затем масса с содержанием влаги 50% сушится в гребковой (ленточной или турбинной) вакуум-сушилке *3* при 50—80 °С до содержания влаги не более 3,5%. Масса выгружается через нижний люк сушилки и поступает на измельчение в шаровую мельницу *6*.

Измельченный материал поступает в бункер *7*, а оттуда в смеситель *8*, где смешивается порошок разных партий. Смеситель *8* представляет собой стальной барабан объемом 5—20 м³ с частотой вращения 0,1—0,17 об/с. На внутренних стенках барабана укреплены перегородки, способствующие лучшему перемешиванию порошка.

Из бункера *9* порошок непрерывно подается на сито *10*. Более крупная фракция возвращается обратно в шаровую мельницу *6* для повторного помола. От степени измельчения и равномерности помола зависит качество прессованных изделий. Обычно требуется 100%-ное прохождение через сито с сеткой № 0335 К.

В последнее время получил распространение метод непрерывного измельчения пропитанной и высушенной целлюлозной массы в агрегатах с основным размольным узлом — мельницей фирмы «Альпине». Этот агрегат гораздо производительнее шаровых мельниц (200—220 кг/ч продукта по сравнению с 40—50 кг/ч), занимает небольшую площадь и может быть использован в непрерывном технологическом процессе производства аминопластов.

Пресс-порошок должен отвечать следующим требованиям:

Содержание влаги, %	3,5—4
Текучесть по Рашигу, мм	50—160
Удельный объем, см³/г	3,5
Усадка при прессовании, %, не более	0,8

Длительное хранение пресс-порошка приводит к снижению его текучести. Увлажнение увеличивает текучесть, но при этом ухудшается качество прессованных изделий.

Аминопласт на основе МЛФС носит название мелалит. При получении МЛФС обычно применяют смеси, содержащие на 1 моль меламина 2,2—3 моль формальдегида. Если часть меламина заменяется мочевиной, то может быть принято мольное соотношение меламин : мочевина : формальдегид = 1 : 1 : 3,5.

Технологический процесс получения пресс-порошков на основе МЛФС периодическим методом сходен с процессом производства пресс-порошков на основе МФС и состоит из следующих стадий: приготовление водного раствора смолы, пропитка наполнителя и сушка пропитанной массы, измельчение ее в порошок, укрупнение партий и просев порошка.

На рис. X.5 представлена схема непрерывного процесса получения меламино(мочевино)формальдегидных смол и пресс-порошков на их основе высокотемпературным методом. Схема отличается простотой и высокой производительностью, обеспечивает регулирование скорости и глубины поликонденсации смолы в широком диапазоне температур, а также дает возможность непрерывно удалять из смолы часть влаги. Это улучшает консистенцию получаемой массы и сокращает время ее сушки.

Меламин (или мочевину) из дозатора *1* непрерывно подают в аппарат *2* для растворения в формалине. В него одновременно вводят формалин, предварительно нейтрализованный до pH 8—8,5 10%-ным раствором соды из нейтрализатора *3*. Растворение мела-

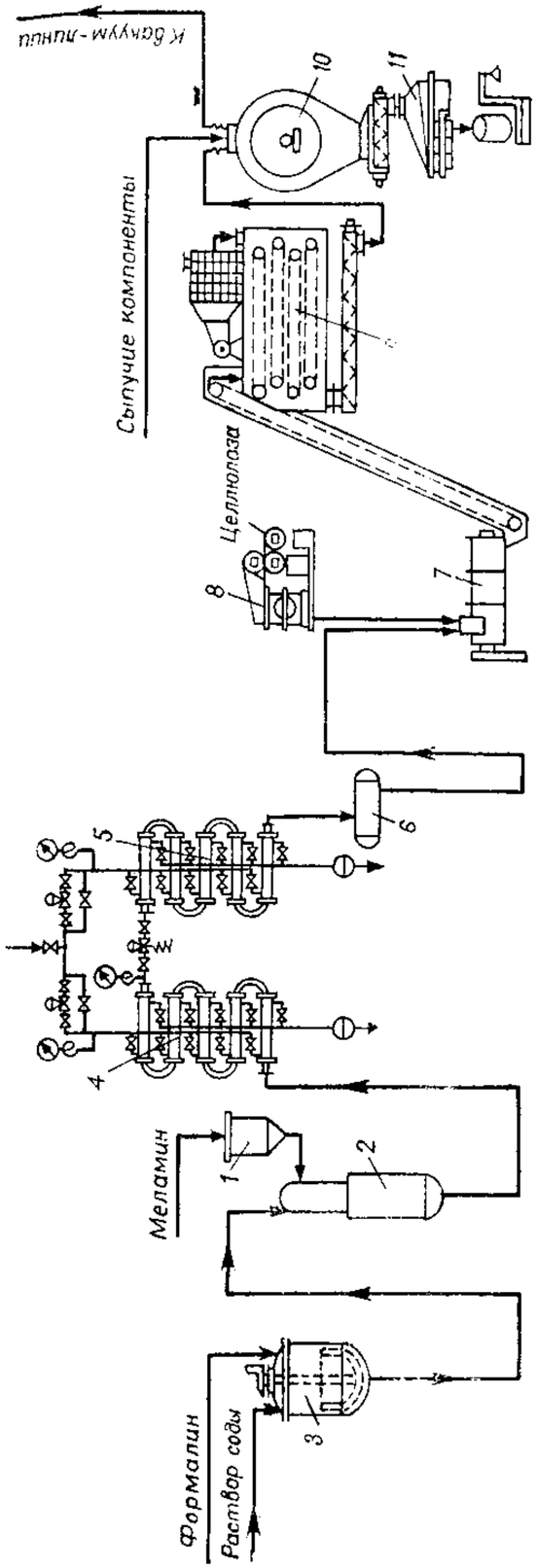


Рис. X.5. Схема производства меламиноформальдегидного пресс-порошка непрерывным методом:
1 — дозатор меламина; *2* — аппарат для растворения; *3* — нейтрализатор формалина; *4* — трубчатый реактор; *5* — трубчатая сушилка; *6* — пароотделитель; *7* — смеситель; *8* — измельчитель; *9* — ленточная сушилка; *10* — шаровая мельница; *11* — вибросито.

мина в формалине при 85—90 °С происходит за несколько минут. Полученный раствор с помощью дозирующего насоса непрерывно подается в трубчатый реактор *4*, в котором при 110—120 °С в течение 30—40 с получаются продукты конденсации исходных компонентов. Затем раствор проходит стадию частичной сушки в трубчатой сушилке *5*, отделяясь от пара в пароотделителе *6*, и с температурой 80—90 °С насосом направляется в смеситель импульсно-непрерывного действия *7*, в который непрерывно подается целлюлоза после размотки рулона и измельчения в дозаторе-измельчителе *8*. Продолжительность смешения 10 мин. Рыхлая влажная масса в течение 1,5—2 ч сушится горячим воздухом при 150 °С в высокопроизводительной ленточной сушилке *9*. Высушенная масса размалывается в шаровой мельнице непрерывного действия *10*, куда вводят пигменты, красители, смазочные вещества и катализатор отверждения (моноуреид фталевой кислоты). Полученный пресс-порошок поступает на вибросито *11* и после просева упаковывается в мешки.

Преимущества непрерывного высокотемпературного метода хорошо видны из сравнения его с периодическим (таблица).

Сравнительная оценка периодического и непрерывного методов производства пресс-порошков

Операция	Продолжительность, ч		Производительность, кг с 1 м³ аппарата в 1 ч	
	периодический	непрерывный	периодический	непрерывный
Приготовление смолы . . .	5	0,02	100	2500
Замешивание массы	2,5	0,2	200	670
Сушка массы	3,4—4,0	1—2	30	80—120

В результате интенсификации процесса только на стадиях конденсации, замешивания и сушки массы технологический цикл в целом сокращается с 26—28 до 5—6 ч. Масса оборудования на единицу производительности и необходимая производственная площадь сокращаются в 3 раза. Преимущества непрерывного процесса получения мелалита позволяют существенно снизить расходные коэффициенты по сырью и повысить качество материала (содержание свободного формальдегида в конденсационных растворах снижается с 5,8—8,5 до 0,5—1,2%). При этом значительно улучшаются санитарные условия ведения процесса.

Пресс-порошки на основе МЛФС выпускают различных марок в зависимости от применяемого наполнителя, красителя и пигмента. Наполнителями являются сульфитная целлюлоза, смеси сульфитной целлюлозы с порошкообразным асбестом, стеклянным волокном, тальком и др. Кроме чистых МЛФС широко применяют МЛФС, модифицированные ди- и триэтаноламином, кремнийорганическими смолами и другими полимерами.

ПРОИЗВОДСТВО СЛОИСТЫХ ПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ МОЧЕВИНОМЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ЛИСТОВЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Слоистые пластики на основе МФС можно приготовить в виде листов и плит из бумаги и ткани (хлопчатобумажной, асбестовой и стеклянной). Для придания материалам большей водостойкости при изготовлении слоистых пластиков 35—50% мочевины заменяют меламином.

Наибольшее распространение получил листовой декоративный пластик на основе мочевиномеламиноформальдегидной (ММФС) и фенолоформальдегидной (ФФС) смол и бумаги. Технологический процесс производства включает следующие стадии: приготовление смол, пропитка бумаги смолой, сушка и нарезка бумаги, прессование листов пластика.

Для внутренних слоев используется пропиточная бумага из небеленой или полубеленой сульфатной целлюлозы, а для лицевых слоев — кроющая бумага из сульфитной беленой целлюлозы — и в качестве верхнего декоративного слоя — текстурная бумага (белая, цветная и др.).

Ниже приведены нормы загрузки компонентов при получении ММФС, ч. (масс.):

Мочевина	63
Меламин	27
Формалин (37%-ный)	200
Аммиак (25%-ный)	15
Уротропин	10
Уреид фталевой кислоты	2,0

Формалин, уротропин, мочевину и меламин после загрузки в реактор и перемешивания нагревают до 70 °С и через 50—60 мин охлаждают. За 30 мин до конца конденсации вводят катализатор, например моноуреид фталевой кислоты, отверждающий смолу лишь на стадии прессования. По охлаждении раствора смолы в реактор вливают аммиачную воду для придания стабильности раствору при хранении и связывания непрореагировавшего формальдегида.

Раствор ММФС должен быть прозрачным и отвечать следующим требованиям:

Содержание смолы, %	50—55
Вязкость мПа·с	10—20
pH	7,0—7,8

Поскольку ММФС при отверждении не темнеет, она применяется для пропитки бумаги, идущей на поверхностные (лицевые) слои пластика. Внутренние же слои пропитываются бакелитовым лаком, представляющим собой 50—60%-ный раствор резольной ФФС в спирте, что повышает прочность и водостойкость слоистого пластика.

Пропитка и сушка бумаги осуществляются в горизонтальных или вертикальных пропиточно-сушильных машинах, состоящих из

размоточного приспособления, пропиточной ванны, сушильной камеры и намоточного приспособления (рис. X.6). Скорость пропитки и сушки бумаги до 100 м/мин.

Бумага с рулона *1* через направляющий валик *2*, обогреваемый паром подсушивающий валик *3* (для лучшей пропитки бумага должна содержать не более 7% влаги) и валик *4* поступает в алюминиевую ванну *8*, наполненную раствором смолы. В пропиточной ванне бумага, огибая валик *5*, пропитывается раствором. Количество его на бумаге можно регулировать с помощью отжимных валиков *6* и *7*. В случае применения низковязких растворов отжимные валики не используются, а количество раствора на бумаге зависит от скорости ее прохождения через ванну. Время пропитки 30—60 с. Более глубокая пропитка бумаги смолой обычно происходит в процессе прессования.

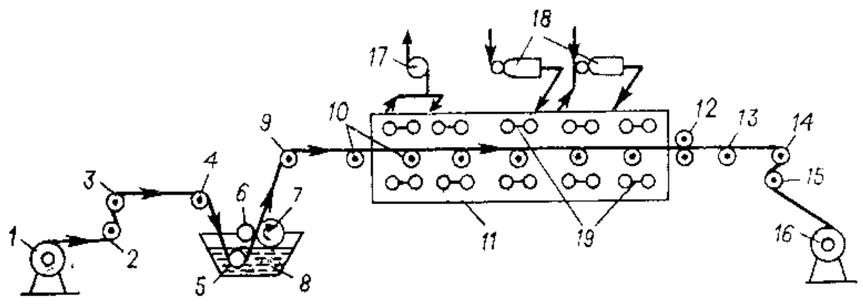


Рис. X.6. Схема горизонтальной пропиточно-сушильной машины:

1 — рулон бумаги; *2, 4, 9* — направляющие валики; *3* — подсушивающий валик; *5* — валик пропиточной ванны; *6, 7* — отжимные валики; *8* — пропиточная ванна; *10, 13* — поддерживающие валики; *11* — сушильная камера; *12* — ведущие валики; *14, 15* — регулировочные валики; *16* — приемная гильза для пропитанной бумаги; *17* — вентилятор; *18* — вентилятор с калориферами; *19* — паровые змеевики.

Бумага, пропитанная раствором смолы, через направляющий валик *9* и поддерживающие валики *10* поступает в сушильную камеру *11*. Сушильная камера представляет собой канал длиной 20 м, шириной 2,2 м и высотой 0,5 м. Внутри камеры сверху и снизу расположены паровые змеевики *19*. Кроме того, вентилятором *18* в камеру подается горячий воздух. Из передней части камеры воздух, насыщенный парами воды, выбрасывается в атмосферу с помощью вентилятора *17*. Температура в сушильной камере распределяется таким образом: в начале камеры 100—110 °С, в середине 90—95 °С и в конце 80 °С.

В сушильной камере наряду с удалением влаги из бумаги происходит также дальнейшая конденсация смолы. Количество смолы на бумаге должно составлять 50—52%. Высушенная бумага поступает на ведущие валики *12*, проходит поддерживающий валик *13*, регулировочные валики *14* и *15* и наматывается на приемную гильзу *16*.

Пропитанная и высушенная бумага сматывается с рулона и режется на листы определенного размера, которые укладываются в пакеты. Толщина пластика регулируется числом внутренних слоев бумаги, а цвет и рисунок определяются видом кроющей бумаги (обычно из 3—4 листов). Пакеты обкладываются с обеих сторон полированными стальными листами, затем бумагой (по 25—30 листов) с целью равномерного распределения давления по площади прессуемого листа и стальными неполированными листами. Пакеты загружают на плиты многоэтажного пресса и прессуют при 135—140 °С и давлении 10—12 МПа. Выдержка зависит от типа применяемой смолы и толщины пакета и составляет 3—5 мин на 1 мм толщины. По окончании прессования в плиты пресса, не снижая давления, подают воду, охлаждают листы до 25—30 °С и затем выгружают. Загрузка и выгрузка прессов занимает 2 мин.

Подобным методом изготовляют слоистый пластик на основе МЛФС и стеклоткани — стеклотекстолит.

Процесс получения смолы заключается в приготовлении при pH 8,0—8,5 водного раствора метилольных производных из меламина и формальдегида, взятых в мольном соотношении 1 : 3. На некоторых производствах конденсацию проводят в присутствии триэтаноламина (20% от массы меламина), который заменяет водный раствор едкого натра и позволяет получать стеклотекстолит с высокими диэлектрическими свойствами. Водный раствор, содержащий 50% твердого продукта и стабилизированный добавлением буры (0,05—2% от массы смолы), используется для пропитки стеклоткани в пропиточно-сушильной машине горизонтального или вертикального типа. Пакеты из высушенной ткани прессуют при 100 °С и давлении 1,8—7,0 МПа в течение 80—90 мин и затем 10—15 мин при 140 °С.

ПРОИЗВОДСТВО МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПЕНОПЛАСТА

На основе МФС изготовляют пенопласты — легкие тепло- и звукоизоляционные пористые материалы. Высококачественный микроячеистый материал получают путем отверждения вспененной МФС при pH 1,8—1,9 и 20—50 °С. Понижение хрупкости достигают введением глицерина или гликолей в смесь мочевины и формальдегида.

Технологический процесс производства одного из пенопластов — мипоры состоит из следующих стадий: приготовление раствора МФС, получение пенообразующего раствора, образование пены, ее отверждение и сушка (рис. X.7).

Из мочевины и формальдегида при добавлении глицерина получают МФС, частично этерифицированную глицерином. Водный раствор смолы приготовляют в алюминиевом реакторе, снабженном якорной мешалкой (частота вращения 1 об/с) и обратным холодильником. Мочевина и формальдегид берутся в мольном соотношении 1 : 1,7—1 : 1,8, а глицерин добавляется в количестве 20% от массы мочевины.

В реактор *1* из мерника *5* заливается 30%-ный формалин, который 10%-ным водным раствором едкого натра доводится до нейтральной реакции. Затем при непрерывном перемешивании загружаются глицерин и мочевина, которая предварительно

измельчается в дробилке и с помощью ленточного элеватора *2* подается в бункер *3*, а оттуда — шнеком — в реактор *1*. После растворения мочевины содержимое реактора нагревается паром до 85 °С и доводится до кипения, после чего в реакционную смесь вводится 10%-ный раствор муравьиной кислоты до получения pH 4,5—5,5. Конденсацию продолжают до образования раствора смолы с вязкостью 20—40 мПа·с, который нейтрализуют 10%-ным водным раствором едкого натра до pH 6,8—7,0 охлаждают до 25—30 °С, разбавляют водой до содержания в растворе 27—32% смолы и сливают в приемник *7*.

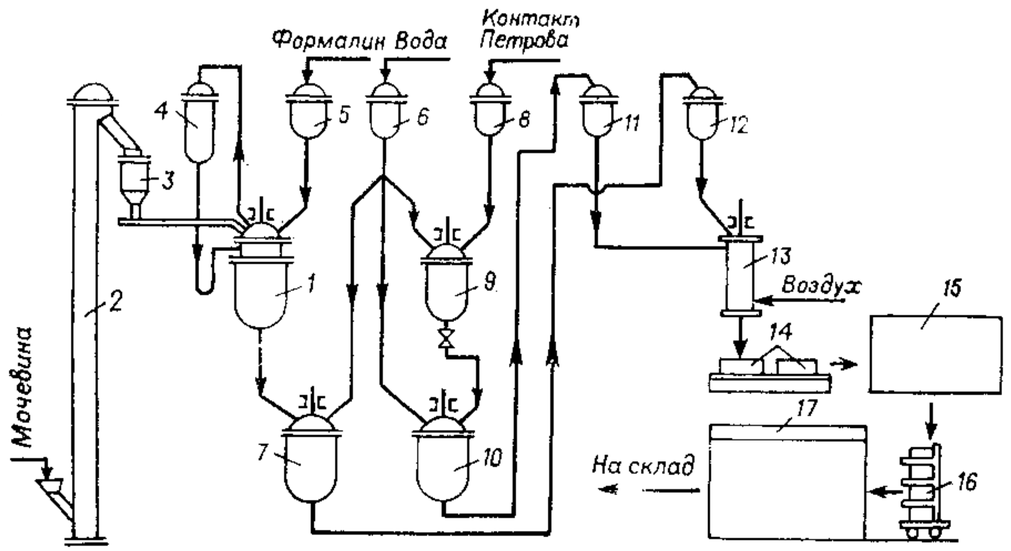


Рис. X. 7. Схема производства пенопласта мипора:

1 — реактор; *2* — элеватор; *3* — бункер; *4* — холодильник; *5* — мерник формалина; *6* — мерник воды; *7* — приемник; *8* — мерник контакта Петрова; *9* — аппарат для приготовления пенообразователя; *10* — аппарат для разбавления пенообразователя; *11* — мерник пенообразующего раствора; *12* — мерник раствора смолы; *13* — пеновзбиватель; *14* — формы; *15* — камера; *16* — штабелер; *17* — сушильная камера.

Пенообразующий раствор составляется из воды, пенообразователя — натриевой соли нефтяных сульфокислот (контакта Петрова), стабилизатора пены (резорцина) и фосфорной кислоты. Во избежание преждевременного вспенивания сначала готовится концентрированный пенообразующий раствор (с малым содержанием воды) в аппарате *9* из нержавеющей стали по следующей рецептуре, ч. (масс.):

Вода	100
Контакт Петрова	73
Фосфорная кислота	35
Резорцин	7

Для получения разбавленного пенообразующего раствора к 100 ч. (масс.) концентрированного раствора добавляют 330 ч. (масс.) 5%-ного раствора щавелевой кислоты и 1250 ч. (масс.) воды. Плотность разбавленного пенообразующего раствора должна быть 1016—1022 кг/м³. Вспенивание его и распределение в нем

раствора смолы производится в вертикальном аппарате-пеновзбивателе *13*, изготовленном из нержавеющей стали и снабженном вертикальной многолопастной мешалкой (с лопастями вдоль оси мешалки) с частотой вращения 6 об/с. Пеновзбиватель может работать периодически и непрерывно. В верхнюю часть аппарата *13* при работающей мешалке подаются из мерника *11* пенообразующий раствор, который в течение 2—3 мин взбивается в пену при поступлении воздуха в нижнюю часть аппарата. Затем за 1—2 мин в аппарат из мерника *12* заливают водный раствор МФС, перемешивание продолжают еще 15—20 с и через выдвижное дно аппарата сливают пену в металлические формы *14*. После промывки пеновзбивателя водой цикл приготовления и слива пены вновь повторяется. Для придания блокам мипоры негорючести к раствору смолы добавляется однозамещенный фосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ в виде 20%-ного водного раствора. Формы, заполненные пеной, на 4—5 ч ставят в камеру *15* для предварительного отверждения, а затем блоки частично отвержденной пены выталкиваются из форм, укладываются на решетки штабелера *16* и передаются в сушильные камеры *17*. Сушка проводится в условиях циркуляции теплого воздуха в течение 2—3 сут при постепенном повышении температуры от 30 до 50 °С. В настоящее время блоки мипоры сушат непрерывно на конвейере, проходящем через сушильную камеру *17*. В процессе сушки происходит не только удаление воды (влажность понижается с 80% до 12%), но и полное отверждение смолы.

Пенопласты готовят в виде блоков, плит и крошки, как в стационарных условиях, так и на небольших установках, смонтированных на автомобилях, тележках и других транспортирующих средствах.

Непрерывный процесс производства заливочной мочевиноформальдегидной пены (например, МФП-1) основан на смешении предварительно вспененного сжатым воздухом водного раствора ПВС и катализатора отверждения с водным раствором МФС (вязкость раствора 20—40 мПа·с, 40% сухого вещества) в малогабаритных пневматических установках непрерывного действия производительностью до 20 м³/ч, легко передвигаемых на тележках. Пена выливается через шланг в формы и конструкции и постепенно за 2—4 часа отверждается, а затем высыхает за 2—3 сут.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ПЛАСТМАСС НА ИХ ОСНОВЕ

Производство амидоформальдегидных смол и аминопластов не относится к числу взрыво- и пожароопасных производств. Однако пыль меламина и пресс-порошков (нижний предел взрываемости соответственно 252 и 52—88 г/м³) является взрывоопасной.

Наибольшую токсичность имеет газообразный формальдегид, вызывающий раздражение глаз, дыхательных путей и приводящий

к дерматитам и конъюнктивиту. Сами МФС и МЛФС малотоксичны, а в отвержденном состоянии нетоксичны. При приготовлении изделий из-за выделения формальдегида возможны все явления, вызываемые чистым формальдегидом. Формалин кроме растворенного формальдегида обычно содержит еще метиловый спирт и муравьиную кислоту. Вследствие этого с ним следует работать очень осторожно, не допуская попадания его на кожу.

Пресс-порошки пылят, предельно допустимая концентрация пыли в воздухе производственных помещений 6 мг/м^3. Длительное воздействие ее может приводить к заболеванию дыхательных путей. Поэтому необходимо принимать меры для предупреждения и уменьшения пылевыделения, оборудовать производственные помещения эффективной приточно-вытяжной вентиляцией и местными отсосами, обеспечить рабочих средствами индивидуальной защиты (маски, респираторы).

ПРИМЕНЕНИЕ АМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Клеи. МФС и МЛФС широко используются для изготовления клеев. По внешнему виду они могут быть пастообразными, вязкими (сиропообразными) или твердыми (порошками). Применяются смолы как холодного, так и горячего отверждения.

Добавлением катализаторов можно снизить температуру отверждения смолы или получить клеи холодного отверждения. Катализаторами служат аммониевые соли сильных кислот (например, хлорид аммония) и некоторые кислоты (муравьиная, щавелевая, нефтяные сульфокислоты). В растворах смол соли этих кислот реагируют со свободным формальдегидом, освобождая соответствующую сильную кислоту:

$$4NH_4Cl + 6CH_2O \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O + 4HCl$$

Это приводит к снижению pH клея, что ускоряет конденсацию и отверждение. Особенно быстро смола отверждается при pH < 3.

Лаки и эмали. Применение МФС и МЛФС для лаков становится возможным после их модификации, которая осуществляется двумя путями: 1) этерификацией метилольных производных спиртами (бутиловым, гексиловым, октиловым и др.) и 2) совмещением этерифицированных смол с другими смолами (полиэфирными, эпоксидными) и маслами (касторовым и др.).

Модифицированные смолы пригодны для изготовления лаков горячей и холодной (воздушной) сушки, эмалей и пропиточных растворов для получения слоистых пластиков с повышенными водостойкостью и эластичностью. Покрытия из таких смол обладают большой твердостью, хорошим глянцем, эластичностью, бензо- и маслостойкостью, красивым внешним видом. На поверхность изделий лаки и краски наносят распылением, окунанием или обливом.

Обработка бумаги и ткани. Бумага, обработанная водными растворами МФС и МЛФС, приобретает повышенную прочность в мокром состоянии.

Для придания несминаемости тканям из искусственного шелка, льна, шерсти, хлопка и смешанных волокон (хлопка и вискозного волокна) их пропитывают 8—10%-ным водным раствором диметилолмочевины с последующей конденсацией ее на волокне при пропускании через горячие каландры.

Связующее. Из древесных отходов, обработанных МФС, могут быть изготовлены плиты для полов, спинки и сиденья для стульев, дверные и оконные переплеты и другие изделия. Для изделий, внешний вид которых имеет первостепенное значение, применяются тонкоизмельченные древесные отходы.

Твердый бензин. Твердый бензин представляет собой брикеты, содержащие до 95% (масс.) жидкого горючего и 5% (масс.) смеси МФС с казеином и ПВС. Все компоненты после растворения образуют раствор, который смешивают с бензином, и получают эмульсию на установках периодического или непрерывного действия. Эмульсия при добавлении отвердителей (например, смеси формальдегида и щавелевой кислоты) способна отверждаться и принимать форму сосуда, в который она налита. После сушки от воды брикеты представляют собой твердое топливо, находящее применение в технике и в быту.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕСС-ПОРОШКОВ

Пресс-порошки на основе МФС и МЛФС, наполненные сульфитной целлюлозой и окрашенные в различные цвета (в том числе и светлых тонов) используются для изготовления пресс-изделий. Они обладают высокой поверхностной твердостью, дугостойкостью, хорошими физико-механическими свойствами, стойкостью к действию слабых кислот и щелочей, смазочных масел, спирта, ацетона, бензола, керосина и других растворителей; сильные кислоты и щелочи разрушают аминопласты. Ниже приведены свойства аминопластов на основе МФС или МЛФС и сульфитной целлюлозы:

	МФС, целлюлоза	МЛФС, целлюлоза	МЛФС, целлюлоза, асбест
Плотность, кг/м^3	1350—1450	1450—1550	1600—1800
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	35—50	40—50	25—35
изгибе	60—90	70—90	50—70
сжатии	120—150	130—160	—
Ударная вязкость, кДж/м^2	6—8	7—10	4—7
Твердость по Бринеллю, МПа	300—350	350—400	350—450
Водопоглощение, %	1,5—2,0	1,0—1,5	0.4—0,55
Теплостойкость по Мартенсу, °С	100—120	120—140	130—150
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	5—7	5—7	5—7
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,03—0,1	—	0,3—0,5
Удельное электрическое сопротивление			
поверхностное, Ом	10^{10}—10^{11}	10^{10}—10^{11}	10^{12}—10^{13}
объемное, Ом·м	10^9—10^{10}	10^9—10^{10}	10^9—10^{10}
Электрическая прочность, МВ/м	10—15	—	12—15

Свойства аминопластов мало изменяются при температурах от —20 до 100 °С. Допускается кратковременное нагревание прессованных изделий на основе МФС до 120 °С. В условиях же длительного воздействия тепла изделия могут применяться при температурах до 75 °С. Высокие температуры вызывают постепенное изменение цвета и приводят к снижению прочности изделий. Введение минерального наполнителя позволяет использовать изделия до температуры 150—210 °С.

Пресс-порошки на основе МФС прессуют в изделия при 135—145 °С, а пресс-порошки на основе МЛФС — при 150—160 °С и давлении 25—45 МПа. Выдержка при прессовании 60—120 с на 1 мм толщины изделия в зависимости от марки материала. Более низкая температура прессования (140 °С) возможна лишь при предварительном высокочастотном нагревании таблетированного материала при 100—110 °С.

Из пресс-порошков на основе МФС изготовляют детали электроосветительного оборудования (колпаки и абажуры для ламп, зажимы, изоляторы, ролики, кнопки, штепсели, выключатели и т. п.), корпуса и трубки телефонов, корпуса транзисторных радиоприемников, детали телевизоров и бытовых электрических приборов, ручки микрометрических винтов для микроскопов, украшения на радиаторах автомобилей, изделия широкого потребления (коробки, вазы, пресс-папье, пуговицы, оправы для очков и т. п.). Пресс-порошки на основе МЛФС применяются для изготовления посуды, выдерживающей действие кипящей воды, и электротехнических деталей с высокой дугостойкостью (приборы зажигания, выключатели, детали магнето и телефонов).

Изделия из мочевиномеламиноформальдегидных пресс-порошков обладают более высокой водо- и теплостойкостью, повышенной механической прочностью по сравнению с изделиями из мочевиноформальдегидных пресс-порошков.

Теплостойкий (не менее 190 °С) и устойчивый в тропических условиях материал изготовляется на основе меламиноформальдегидной и кремнийорганической смол и асбеста. Пресс-порошок прессуется в изделия (в частности, дугогасительные камеры) при 150—170 °С и удельном давлении 30—50 МПа, длительность термообработки 3—6 ч при 145—160 °С.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЛОИСТЫХ ПЛАСТИКОВ

Декоративный слоистый пластик выпускают длиной от 1000 до 3000 мм, шириной от 600 до 1600 мм, толщиной от 1 до 4 мм. Его можно получить окрашенным во все цвета с блестящей или матовой поверхностью, с поверхностью, имитирующей ценные породы дерева или камня (дуб, орех, карельскую березу, малахит, мрамор и др.). Этот материал ярок и красив, теплостоек, долговечен, прочен и гигиеничен. Ниже представлены основные свойства декоративного слоистого пластика:

Плотность, кг/м³	1400—1450
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	100—120
Ударная вязкость, кДж/м²	8,0—15,0
Твердость по Бринеллю, МПа	250—270
Водопоглощение, %	4,0—4,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С	120—140

Материал не подвержен действию слабых кислот и щелочей, масел, жиров и растворителей, плохо горит, но в условиях повышенной влажности склонен к короблению.

Тонкие листы применяются для отделки квартир, административных зданий, магазинов, врачебных кабинетов, кают пароходов, купе железнодорожных вагонов, салонов самолетов и автобусов, для изготовления мебели, корпусов радиоприемников и телевизоров, частей музыкальных инструментов, а также для запрессовки чертежей, планов, схем, географических карт, таблиц, картин, портретов и т. п.

В последние годы в качестве облицовочного материала применяется декоративная фанера. Она представляет собой слоистый материал из листов березового шпона, покрытый с одной стороны декоративной бумагой, которая пропитана ММФС. Декоративную фанеру получают одновременным прессованием пакета, который собран из листов бумаги, пропитанной ММФС, и листов шпона, пропитанных водорастворимой ФФС. Прессование осуществляется при 140 °С и давлении 5—6 МПа. Декоративная фанера применяется для отделки стен помещений и в производстве мебели.

Материалы на основе ММФС и стеклоткани, спрессованные при 120—130 °С и давлении 10—14 МПа находят применение при изготовлении строительных деталей: панелей, дверей, оконных переплетов, перекрытий, потолков, сборных домиков и сельскохозяйственных построек. Другой тип слоистых материалов на основе этерифицированной бутиловым спиртом МФС и стеклянного наполнителя пригоден для изготовления кровли, труб для нефтяной промышленности и различных крупногабаритных изделий.

Стеклотекстолит, состоящий из 15 слоев ткани, имеет разрушающее напряжение при растяжении 200—210 МПа. Он не растрескивается даже при напряжении 10 000 В и не деформируется при нагревании до 150—200 °С. Но механические и диэлектрические свойства стеклотекстолита изменяются после 24 ч пребывания в воде: механические свойства снижаются на 25—30%, а диэлектрические — на 50%. Стеклопластики в виде листов или изделий сложной формы могут быть приготовлены прессованием при давлении 1—1,5 МПа.

Повышение механических свойств стеклопластиков на основе меламиновой смолы достигается применением стеклоткани, обработанной специальным кремнийорганическим соединением. Можно получить стеклотекстолиты с разрушающим напряжением при изгибе в сухом и мокром состоянии 450—500 МПа. Водопоглощение

материала при этом снижается до 0,4%. Стеклотекстолиты на основе МЛФС являются тепло- и дугостойкими материалами, затухающими при удалении огня.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПЕНОПЛАСТА

Мипора характеризуется следующими основными свойствами:

Кажущаяся плотность, кг/м³	10—20
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	0,025—0,05
Влажность, %, не более	12
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,024—0,033

Мипора недостаточно устойчива к кислым и щелочным средам и легко впитывает влагу, поэтому ее следует защищать водонепроницаемой пленкой из полиэтилена, поликапролактама, целлофана и пр. Мипора — хрупкий материал.

Широкое применение мипоры в качестве тепло- и звукоизоляционного материала определяется ее основными достоинствами: легкостью (она более чем в 10 раз легче пробки), небольшой теплопроводностью (в 2 раза меньше, чем у пробки) и стойкостью к горению при добавлении однозамещенного фосфата аммония (при 200 °С обугливается, но не загорается).

Мипора является ценным материалом для изоляции холодильных установок, хранилищ и сосудов для жидкого кислорода, пассажирских вагонов, автобусов, судов, для заполнения пустотелых стен производственных зданий, мастерских, складов.

Благодаря сильному поглощению звука, особенно в области от средних до высоких частот, мипора применяется при строительстве театров, кинотеатров, домов культуры, радиостудий, аудиторий и жилых зданий в качестве звукоизоляционных прокладок.

Глава XI

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ПЛАСТМАСС НА ИХ ОСНОВЕ

Фенопласты — пластические массы, получаемые на основе фенолоальдегидных смол. Исходными продуктами для их приготовления являются фенолы (фенол, крезол, ксиленол, резорцин), анилин и альдегиды (формальдегид, фурфурол). В зависимости от свойств фенолоальдегидные смолы делят на две группы: термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные) смолы. Они являются дешевыми и самыми «старыми» смолами, получившими в настоящее время широкое распространение, особенно для изготовления порошковых, волокнистых и листовых пресс-материалов. Производство фенолоформальдегидных смол (ФФС) и фенопластов в мире ежегодно растет и достигло в 1975 г. около 3 млн. т, что составило примерно 6% от общего производства пластмасс. В наиболее развитых странах (США, Японии, СССР и ФРГ) выпускается более 60% всех фенопластов. Расширению их использования за последние годы способствовало развитие прогрессивных методов их переработки в изделия: литья под давлением, скоростного и литьевого прессования. Применение ротационных электроподогревателей позволило значительно сократить цикл формования. Фенопласты выпускаются в большем объеме по сравнению с другими реактопластами.

Несмотря на широкое применение фенопластов в различных областях промышленности (машиностроение, электро- и радиотехника, строительство), они все же обладают недостаточной механической прочностью, неоднородностью диэлектрических свойств и нуждаются в упрочнении и модификации. Упрочнение фенопластов достигается введением волокнистых наполнителей, использованием бумаги, хлопчатобумажных и стеклянных тканей. Достоинством ФФС является способность к легкой модификации другими смолами, термопластичными и термореактивными полимерами. В результате модификации получаются высококачественные материалы, обладающие термостойкостью, негорючестью, химической стойкостью, тропикоустойчивостью.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Фенол — кристаллический продукт с характерным запахом. На воздухе под действием света он постепенно окрашивается в красноватый цвет, плавится при 40,9 °С, является очень слабой кислотой (константа ионизации при 25 °С $1{,}3 \cdot 10^{-10}$), легко перегоняется с водяным паром, гигроскопичен. Примесь воды резко снижает его температуру плавления, так, фенол, содержащий 5% воды, плавится уже при 24 °С. При обычной температуре фенол растворяет до 27% воды, при 85 °С он смешивается с водой в любых соотношениях.

Фенол каменноугольный извлекают из каменноугольной смолы, образующейся при коксовании угля. Синтетический фенол в промышленности получают различными методами:

1) бензолсульфатным — сульфирование бензола, упаривание бензолсульфокислоты, сплавление ее со щелочью, разложение фенолята и отгонка фенола;

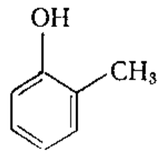
2) хлорбензольным — хлорирование бензола, омыление хлорбензола 10%-ным раствором едкого натра, отгонка фенола с водяным паром и его ректификация;

3) методом Рашига — окислительное хлорирование бензола хлористым водородом и воздухом при 200—300 °С в присутствии катализатора, гидролиз хлорбензола водой при 750 °С в присутствии двуокиси кремния, выделение фенола перегонкой;

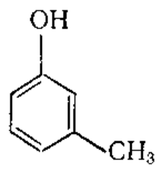
4) кумольным — получение изопропилбензола, окисление его кислородом воздуха в водноэмульсионной среде при 85 °С, разложение полученной гидроперекиси кумола 10%-ной серной кислотой на фенол и ацетон, перегонка фенола.

Из перечисленных четырех методов последний является наиболее современным и экономичным.

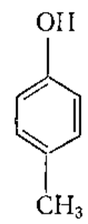
Крезол (трикрезол) представляет собой смесь трех изомеров (37–40% *м*-крезола, до 35% *о*-крезола и 25% *п*-крезола):



о-крезол



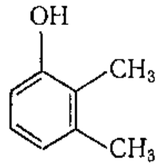
м-крезол



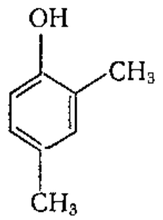
п-крезол

Крезол — темная маслянистая жидкость, перегоняющаяся при 185—210 °С. Крезол значительно слабее, чем фенол, растворяется в воде, но растворяется хорошо в водных растворах щелочей и спирте. Ценность трикрезола, который трудно разделить на изомеры, определяется содержанием *м*-крезола, который способен образовывать термореактивные смолы; *о*- и *п*-крезолы дают только термопластичные продукты.

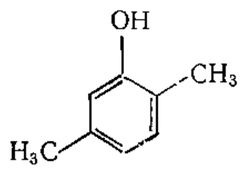
Ксиленолы отгоняют из наиболее высококипящей фракции среднего масла после выделения фенола и крезола в виде темной маслянистой жидкости с неприятным запахом, кипящей в пределах 210—225 °С. Ксиленол содержит шесть изомеров. Ценность его определяется присутствием 3,5-ксиленола, способного к образованию термореактивных смол:



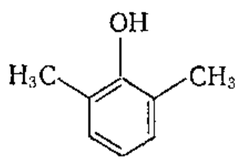
2,3-ксиленол



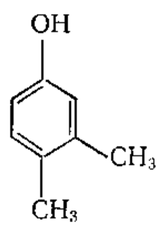
2,4-ксиленол



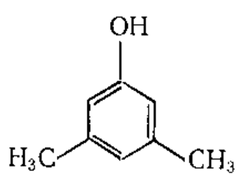
2,5-ксиленол



2,6-ксиленол



3,4-ксиленол



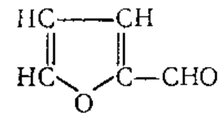
3,5-ксиленол

Хотя *м*-крезол и 3,5-ксиленол взаимодействуют с формальдегидом более энергично, чем фенол, но технические продукты, содержащие изомеры, реагируют более медленно.

Резорцин (*м*-диоксибензол) — кристаллическое вещество со слабым специфическим запахом, кипящее при 276,5 °С, слабая кислота (константа ионизации при 18 °С $3{,}6 \cdot 10^{-10}$). При действии света и влажного воздуха резорцин краснеет. Он хорошо растворяется в воде, этиловом спирте, глицерине. Водные растворы резорцина на воздухе темнеют.

В промышленности его получают из бензола методом сульфирования до образования *м*-дисульфокислоты, которую после нейтрализации сплавляют с едким натром. Резорцин выделяют из раствора подкислением и очищают путем вакуумной разгонки или кристаллизации.

Фурфурол — бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом, темнеющая на воздухе, кипящая при 162 °С:



Фурфурол хорошо растворяется в спирте и ацетоне, хуже в воде, но при 20 °С в раствор переходит 8,2% фурфурола и при 90 °С — 16,6%. Сам он является очень хорошим растворителем многих органических веществ, в том числе и синтетических полимеров.

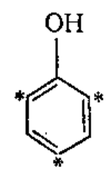
Фурфурол получают из растительного сырья: стержней кукурузных початков, подсолнечной лузги, камыша, хлопковой шелухи, а также из продуктов гидролиза древесины.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ. СТРОЕНИЕ И ОТВЕРЖДЕНИЕ ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

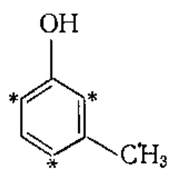
Взаимодействие фенолов с альдегидами представляет собой реакцию поликонденсации. На образование смол и их свойства влияют: 1) химическое строение исходных продуктов; 2) мольное соотношение фенола и альдегида; 3) кислотность реакционной среды.

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

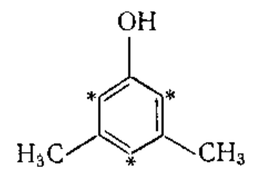
Гидроксильная группа в бензольном ядре фенолов способствует большей подвижности атомов водорода, находящихся в орто- и пара-положениях к гидроксильной группе. Атомы водорода в мета-положении практически не вступают в химические реакции при получении ФФС. Таким образом, благодаря наличию трех подвижных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



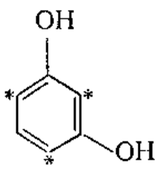
фенол



м-крезол



3,5-ксиленол



резорцин

По реакционноспособным центрам в молекулах фенолов происходит присоединение альдегидов и образование фенолоформальдегидных смол (олигомеров), способных в определенных условиях либо превращаться в неплавкое и нерастворимое состояние (термореактивные смолы), либо оставаться плавкими и растворимыми (термопластичные смолы). Термореактивные смолы получают на основе трифункциональных фенолов, термопластичные смолы могут быть получены из сырья, содержащего дифункциональные фенолы: *о*- и *п*-крезолы; 2,3-, 2,5- и 3,4-ксиленолы.

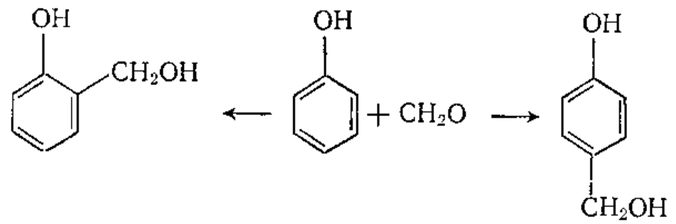
Из альдегидов только формальдегид и фурфурол способны образовывать неплавкие и нерастворимые смолы с трифункцио-

нальными фенолами. Другие альдегиды (уксусный, масляный и т. п.) непригодны для получения термореактивных смол из-за пониженной активности и пространственных затруднений протекания реакции.

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

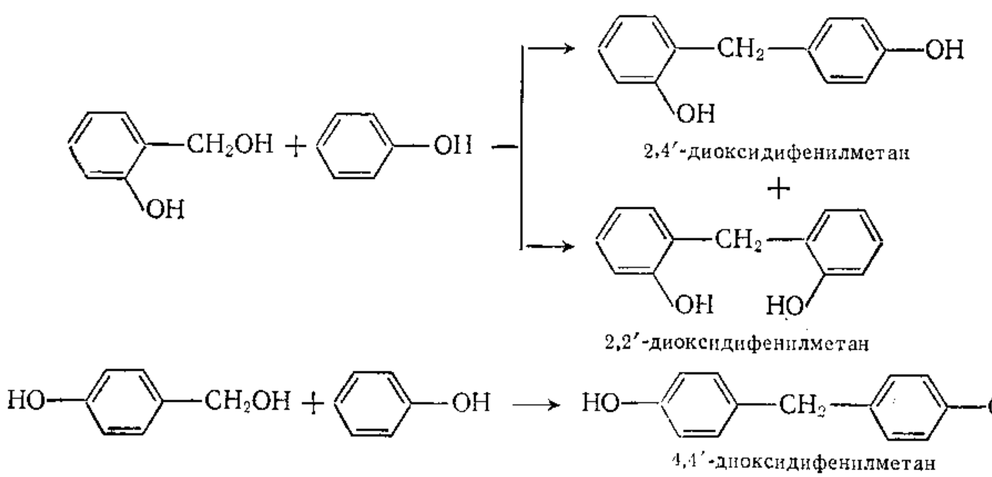
Наиболее распространенными являются ФФС, полученные из фенола и формальдегида. Условия их образования и отверждения (превращения в неплавкое и нерастворимое состояние) определяются двумя основными факторами: мольным соотношением исходных компонентов и кислотностью реакционной среды.

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



салигенин

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



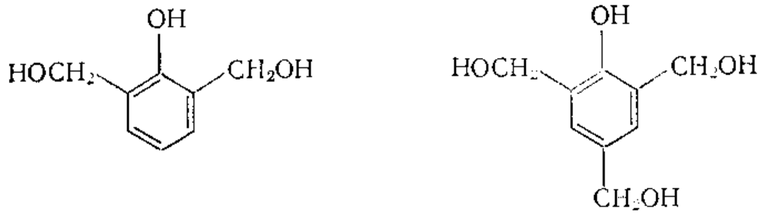
2,4′-диоксидифенилметан

2,2′-диоксидифенилметан

4,4′-диоксидифенилметан

При мольном соотношении формальдегид:фенол = 2:1 и выше вначале образуются многоатомные метилолфенолы (феноло-

спирты)



из которых при дальнейшем нагревании получаются неплавкие и нерастворимые смолы.

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

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

Строение и отверждение ФФС. Новолачные смолы (НС) получают конденсацией формальдегида как с три-, так и с дифункциональными фенолами в присутствии кислого катализатора. Трифункциональные фенолы необходимо брать в избытке: мольное соотношение фенол : формальдегид составляет 6 : 5 или 7 : 6. Уменьшение избытка фенола приводит к образованию резольной смолы даже в кислой среде, а увеличение его снижает молекулярную массу смолы.

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

$$2C_6H_5OH + CH_2O \longrightarrow HOC_6H_4CH_2C_6H_4OH$$

$$HOC_6H_4CH_2C_6H_4OH + CH_2O + C_6H_5OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOC_6H_4CH_2C_6H_3(OH)CH_2C_6H_4OH \text{ и т. д.}$$

Смолы состоят из разветвленных молекул различной длины, получаемых конденсацией в орто- и пара-положениях к гидроксилу фенольного ядра.

При фракционировании смолы обнаруживается большой разброс молекулярных масс отдельных фракций. Например, из смолы со средней молекулярной массой 640 можно получить ряд фракций с молекулярной массой 200—8000. В НС фенольные ядра связаны только метиленовыми мостиками. Гидроксильные группы не участвуют в реакции образования смолы, а эфирные связи почти отсутствуют.

Образование НС может быть представлено следующим образом:

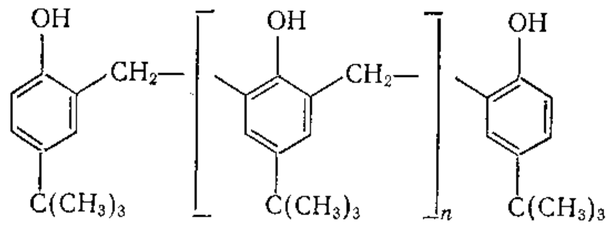
$$(n+1)C_6H_5OH + nCH_2O \longrightarrow H[C_6H_3(OH)CH_2]_nC_6H_4OH + nH_2O$$

где n — степень поликонденсации, равная 4—8.

При поликонденсации фенола с формальдегидом (например, в отношении 1 : 0,5) в присутствии солей двухвалентных металлов (Mn, Cd, Pb, Zn и др.) при pH 4—7 образуются НС линейного строения (ортоноволаки), в которых до 80% фенольных ядер связаны метиленовыми мостиками в орто-орто-положении.

Ортоноволаки также образуются при нагревании до температуры кипения смеси фенола с параформом. Все они отличаются от обычных НС повышенной скоростью отверждения при добавлении уротропина (в 4—5 раз) и используются для изготовления быстропрессующихся пресс-материалов.

На основе некоторых алкилированных фенолов, например *п-трет*-бутилфенола, также получаются НС линейного строения:



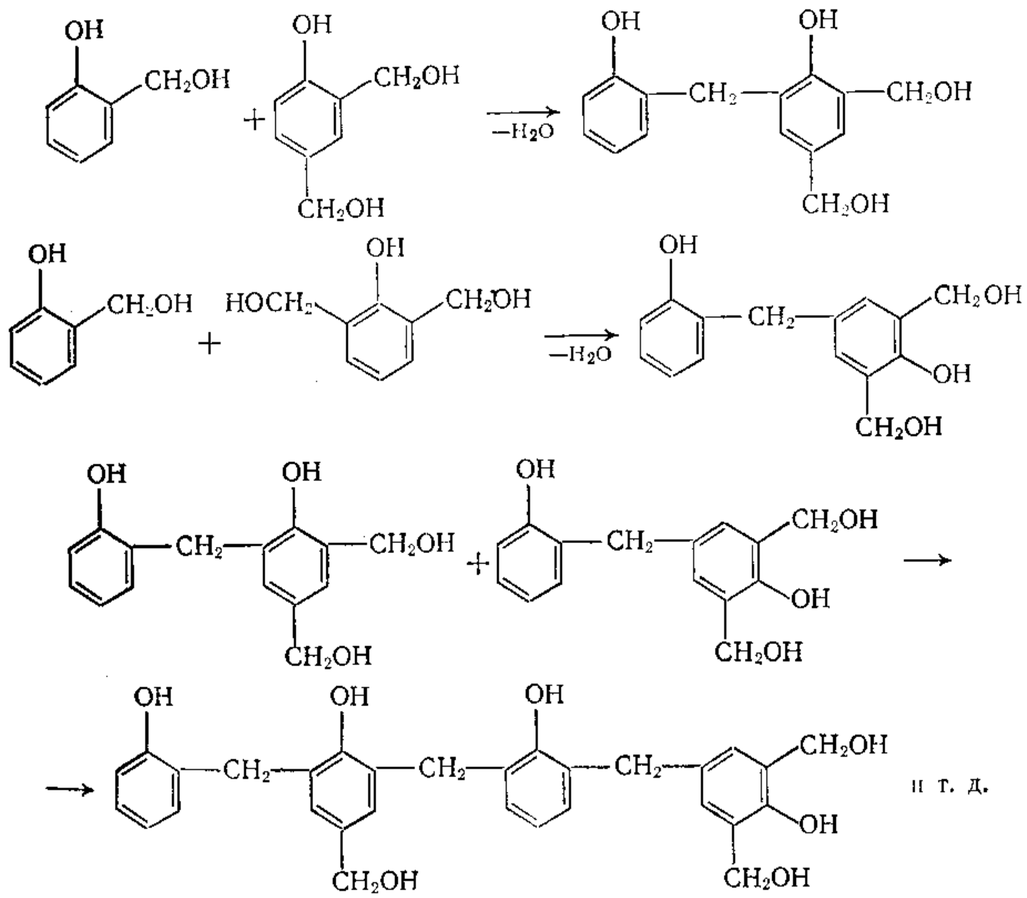
В зависимости от условий получения НС различаются по фракционному составу, размеру молекул и их разветвленности, а следовательно, по температуре плавления, содержанию свободного фенола, растворимости и вязкости растворов. Цвет смолы зависит от чистоты сырья и от применяемого катализатора. Минеральные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

Наличие свободных реактивных центров в НС (в орто- и параположении к гидроксилу фенольного ядра) определяет способность этих смол переходить в неплавкое и нерастворимое состояние при обработке формальдегидом или уротропином. На первой стадии отверждения НС образуются промежуточные продукты, содержащие диметиленимиповые мостики $—CH_2—NH—CH_2—$, а на более поздних стадиях часть азота отщепляется в виде аммиака. Установлено, что НС, содержащая свободный фенол, реагирует с уротропином таким образом, что сначала из свободного фенола и уротропина образуются производные дибензиламина и аммиак, а затем уже смола взаимодействует с производными дибензиламина с выделением аммиака и сшитых продуктов. Наличие свободного фенола в смоле, таким образом, облегчает ее сшивание уротропином.

Резольные смолы (РС) получают при конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии оснований. Обычно при

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

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



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

$$H\left[—C_6H_2(OH)CH_2—\right]_m\left[—C_6H_3(OH)CH_2—\right]_nOH$$

(при m: CH_2OH)

где $n + m = 4 \div 10$; $n = 2 \div 5$.

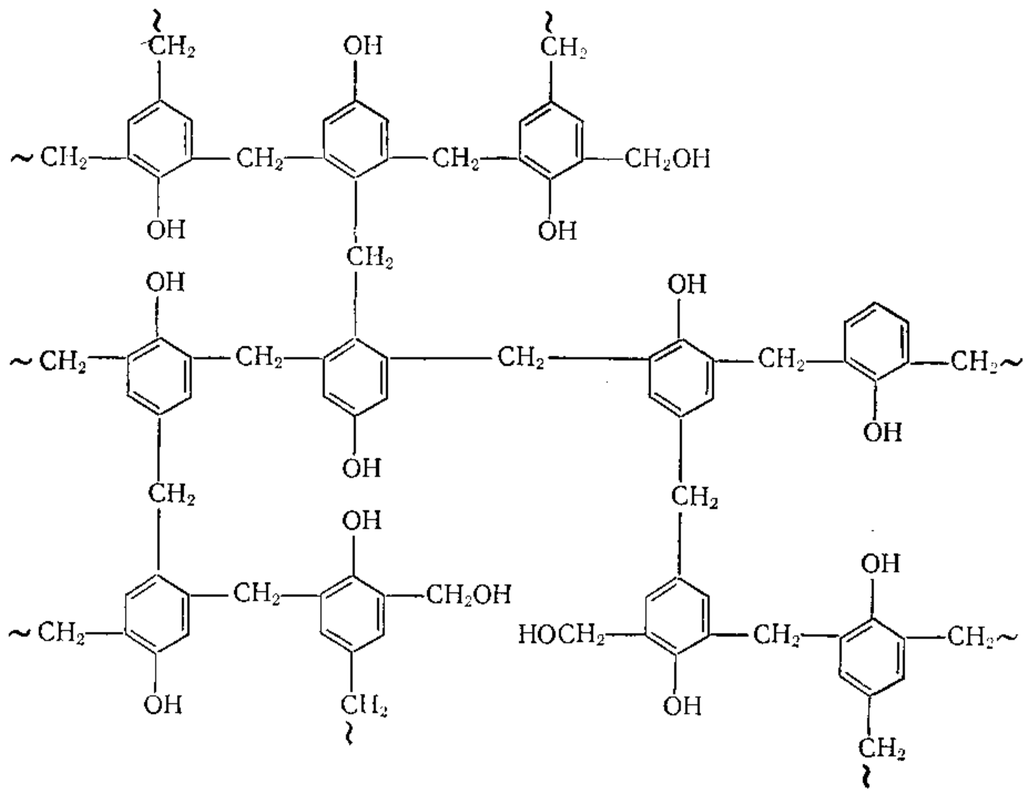
В РС, полученной в присутствии едкого натра или едкого кали, имеется некоторое количество простых эфирных связей $—CH_2—O—CH_2—$ и при нагревании ее выделяется формальдегид.

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

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

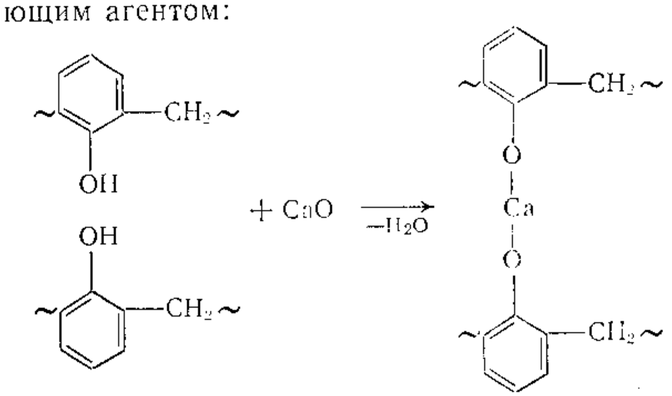
Стадия В (резитол) — смола твердая и хрупкая на холоду, но эластичная, способная растягиваться в длинные нити при 120—125 °С; лишь частично растворяется в спирте и ацетоне. Это свидетельствует о низкой концентрации поперечных связей. При 135 °С образуется больше поперечных связей. При длительном нагревании резитол переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. При 170 °С образуется продукт с высокой концентрацией поперечных связей в виде метиленовых мостиков. Все ранее возникшие эфирные связи $—CH_2—O—CH_2—$ разрушаются и также переходят в метиленовые мостики.

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



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

Отверждение — поликонденсационный процесс, сопровождающийся выделением побочных продуктов реакции (воды, формальдегида). Протекание таких реакций обусловливает меньшую скорость отверждения по сравнению с НС, где взаимодействие уротропина со смолой, по-видимому, носит радикальный характер. Чтобы повысить скорость отверждения, необходимо добавлять некоторые вещества: уротропин, окислы кальция и магния, минеральные кислоты, сульфокислоты и др. Предполагают, что в процессе горячего прессования они связывают гидроксильные группы фенольных ядер и являются, таким образом, дополнительным сшивающим агентом:



Хотя резиты и обладают пространственным строением, но содержание химических связей в них не может быть очень большим. Это подтверждается появлением при высоких температурах (150 °С и выше) под действием больших напряжений (16 МПа) высокоэластической деформации.

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

ПРОИЗВОДСТВО НОВОЛАЧНЫХ СМОЛ

ФФС новолачного типа получают как периодическим, так и непрерывным методом. Сырьем служат формальдегид и фенол, причем последний употребляется также в смеси с другими фенолами или анилином, катализатором — соляная или щавелевая кислота. Исходное сырье, рецептура и технология многочисленных марок

смол, выпускаемых промышленностью, различны, но определенные общие закономерности проведения процесса имеются. Типовая рецептура для получения НС представлена ниже, ч. (масс.):

	НС	РС
Фенол (или фенольное сырье)	100	100
Формальдегид	24—30	37—40
Соляная (или щавелевая) кислота	0,3—0,5 (2,0—3,0)	—
Аммиак, 25%-ный водный раствор [или NaOH, или $Ba(OH)_2$]	—	1,5—6,0 (1,0—2,0)

Периодический метод. Технологический процесс получения твердой НС периодическим методом состоит из следующих стадий: подготовка, загрузка и конденсация сырья, сушка смолы, ее слив, охлаждение и измельчение (рис. XI.1).

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

Все виды сырья из цехового отделения подготовки насосами подают в весовые мерники *1—6*, из которых самотеком по общему трубопроводу через сетчатый фильтр *11* они поступают в конденсационно-сушильный реактор *7* объемом 5—10 м³, изготовленный из нержавеющей стали или биметаллов. Реактор снабжен мешалкой якорного типа, рубашкой для обогрева и охлаждения и трубчатым холодильником *12*. В период поликонденсации сырья он работает в замкнутом цикле (как обратный): пары воды, формалина и фенола в нем конденсируются и возвращаются обратно в реактор. В период сушки смолы все летучие вещества после охлаждения в холодильнике конденсируются и собираются в сборнике *13*.

При перемешивании реакционной смеси мешалкой в реактор *7* из весового мерника *9* поступает концентрированная соляная кислота до достижения pH смеси 1,6—2,3 в зависимости от марки смолы. Обычно сначала загружают только часть кислоты, требующейся по рецептуре. При использовании в качестве катализатора щавелевой кислоты ее в виде водного раствора сливают из аппарата-растворителя *10*. Температуру в реакторе к этому времени поднимают до 40 °С и подают воду в холодильник, включаемый как обратный. Поликонденсацию проводят при кипении смеси (98—100 °С) и перемешивании ее мешалкой (0,5 об/с) в течение 1,5—2 ч в зависимости от марки смолы. Периодически для поддержания необходимой скорости реакции в реактор загружают порциями оставшуюся часть кислоты. Об окончании поликонденсации судят по плотности смолы и ее поведению при нагревании до 160—200 °С.

Для сушки смолы, содержащей до 20% воды, около 10% фенола и до 3% формальдегида, холодильник *12* переключают на

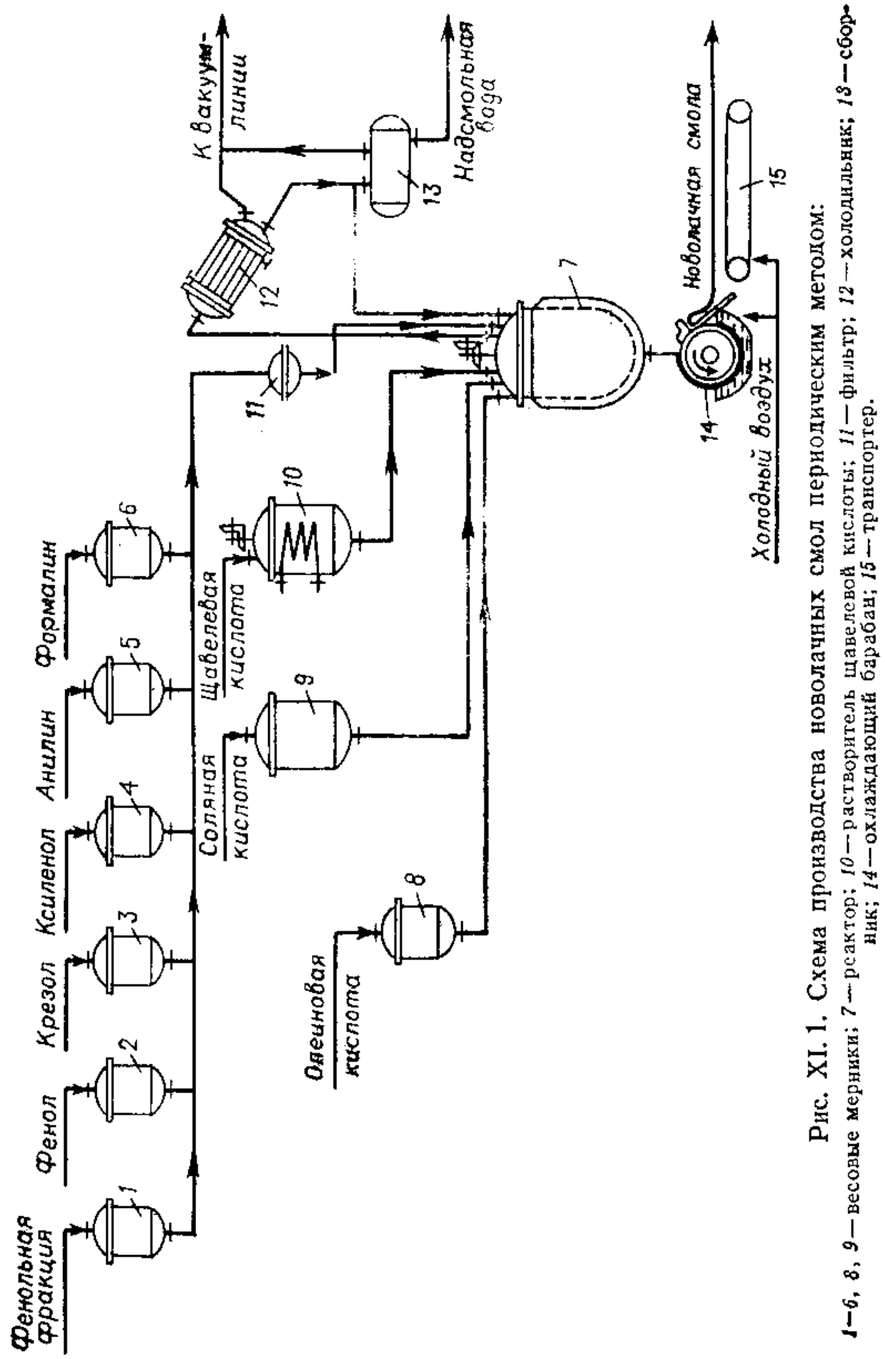


Рис. XI.1. Схема производства новолачных смол периодическим методом:
1—6, 8, 9 — весовые мерники; *7* — реактор; *10* — растворитель щавелевой кислоты; *11* — фильтр; *12* — холодильник; *13* — сборник; *14* — охлаждающий барабан; *15* — транспортер.

прямой и постепенно, во избежание сильного вспенивания, создают вакуум 0,03—0,04 МПа. В рубашку аппарата подают пар давлением 1—2 МПа. После отгонки основного количества летучих продуктов и надсмольной воды, собираемой в сборнике *13*, температура смолы начинает повышаться. Процесс сушки ведут при 100—120 °С до достижения определенной температуры каплепадения, характерной для каждой марки смолы. Затем давление пара в рубашке уменьшают и в реактор вводят смазочное вещество — олеиновую кислоту (если смолу приготовляют со смазкой) из весового мерника *8*.

Надсмольная вода (650 кг на 1 т смолы), содержащая около 3% фенола и 2,5% формальдегида, из сборника *13* подается на обесфеноливание, а смола из реактора *7* сливается на поверхность охлаждающего барабана *14* и охлаждается в тонком пленочном слое до 70 °С. Для окончательного охлаждения смола поступает на транспортер *15*, обдуваемый воздухом. По мере охлаждения НС становится хрупкой и измельчается.

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

Промышленность выпускает большой ассортимент НС (марки СФ), различающихся видом исходного сырья, примененным катализатором, температурой плавления, молекулярной массой, разветвленностью, содержанием остаточной влаги и свободного фенола и другими показателями. Основные требования к НС:

Вязкость 50%-ного спиртового раствора, мПа·с	80—180
Температура каплепадения по Уббелоде, °С . . .	90—125
Содержание бромирующихся веществ, %, не более	9

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

Непрерывный метод. НС непрерывным методом (рис. XI.2) получают в аппаратах идеального смешения, например в четырехсекционной колонне (рис. XI.3).

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

Поликонденсация проходит при 98—100 °С (температуре кипения смеси) и атмосферном давлении. Перемешивание реакционной смеси осуществляется в результате ее кипения и работы мешалки, обогрев — за счет тепла пара, подаваемого в рубашки секций. Через смотровые фонари наблюдают за ходом реакции. На

выходе из последней секции образуется смоло-водная эмульсия, которая непрерывно разделяется во флорентийском сосуде *8* (возможно разделение смолы и воды при помощи сепаратора). Над-

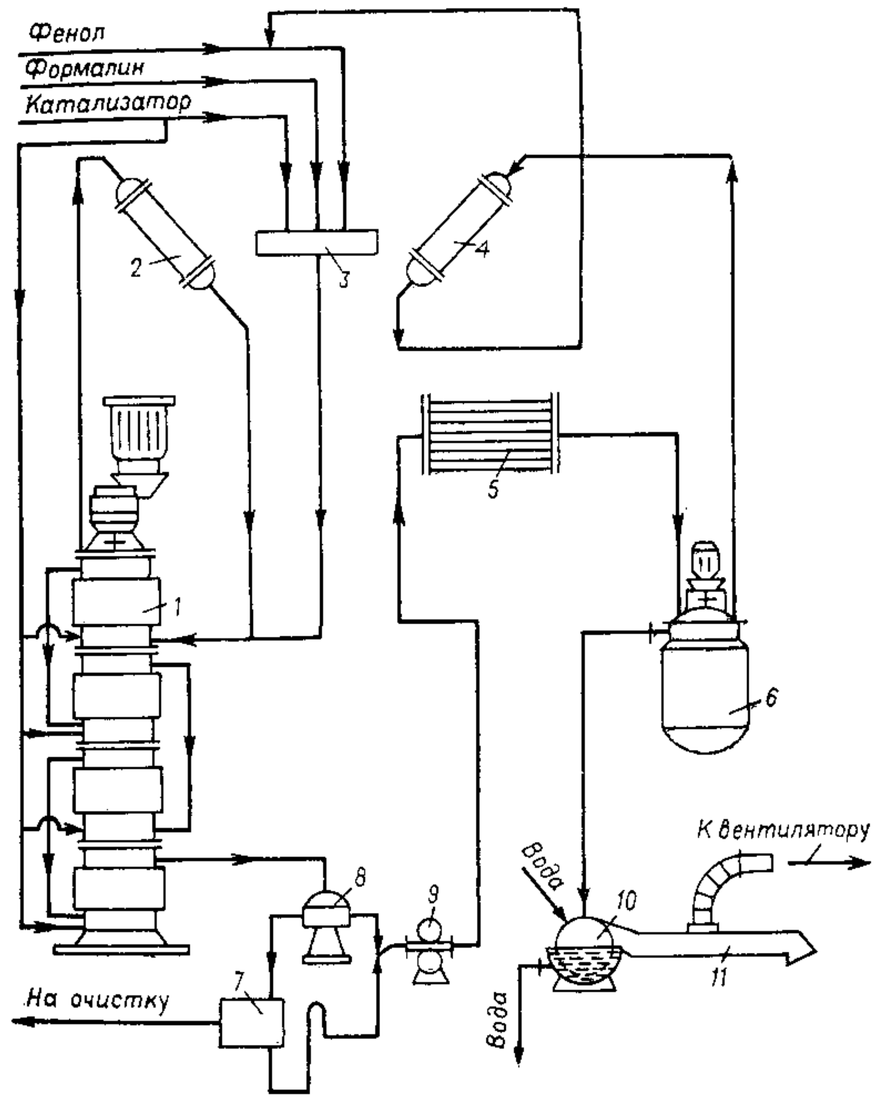


Рис. XI.2. Схема производства новолачных смол непрерывным методом:
1—колонна; *2*, *4*—холодильники; *3*—смеситель; *5*—сушильный аппарат; *6*—смолоприемник; *7*—отстойник; *8*—флорентийский сосуд; *9*—насос; *10*—охлаждающий барабан; *11*—транспортер.

смольная вода после дополнительного отстаивания в отстойнике *7* направляется на очистку от содержащихся в ней фенола, формальдегида и кислоты, а жидкая смола при помощи шестеренчатого насоса *9* подается в трубчатый сушильный аппарат *5*. Сушильный аппарат представляет собой трубчатый теплообменник, по трубам которого проходит смола, нагреваемая до 140—160 °С паром,

а в межтрубное пространство поступает пар давлением до 2,5 МПа. С целью интенсификации процесса сушка проводится в тонком слое. Подаваемая на сушку смола при перемещении по трубам нагревается до температуры кипения воды. При достижении критического значения скорости паров смола начинает перемещаться по трубам в виде тонкого кольцевого слоя.

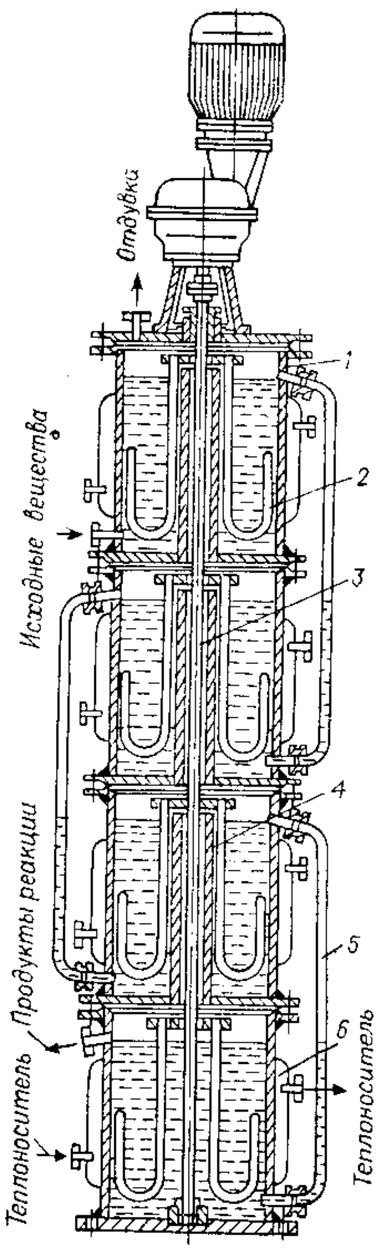


Рис. XI.3. Реактор типа многосекционной колонны:
1 — секция; *2* — мешалка; *3* — вал; *4* — патрубок; *5* — переточная труба; *6* — охлаждающая рубашка.

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

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

ПРОИЗВОДСТВО РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ ПЕРИОДИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Твердые резольные смолы и их растворы. РС получают из фенолов и формальдегида, взятого в избытке (на 6 моль фенола 7 моль формальдегида). Катализаторами служат щелочи (гидроокиси натрия, бария и аммония). В зависимости от назначения готовят в широком ассортименте твердые и жидкие

(эмульсионные) смолы, спиртовые растворы твердых смол и фенолоспирты (начальные продукты конденсации).

Производство РС из-за склонности ее к переходу в частично отвержденное состояние отличается большей сложностью, чем производство НС. Для каждой марки смолы характерно строго определенное время процесса поликонденсации. Если этот период удлинить, то повышается вязкость смолы и снижается время ее отверждения. Технологический процесс производства РС периодическим методом аналогичен процессу приготовления НС. Типовая рецептура для получения РС представлена на стр. 178.

После загрузки в реактор *7* (см. рис. XI.1) фенола и формалина из весовых мерников *2* и *6*, а также 25%-ной аммиачной воды из специального мерника смесь нагревается до 70—75 °С паром под давлением 0,1—0,15 МПа при перемешивании. Холодильник *12* работает при этом как обратный. За счет тепла реакции температура смеси постепенно поднимается до 98—100 °С и начинается кипение смеси, которое продолжается 50—70 мин в зависимости от марки смолы. При образовании РС выделяется гораздо меньше тепла (336 кДж на 1 кг прореагировавшего фенола), чем при образовании НС (588 кДж на 1 кг). Об окончании процесса поликонденсации судят по вязкости и показателю преломления реакционной массы.

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

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

Для повышения химической стойкости и диэлектрических свойств РС в качестве сокомпонента фенола или крезола в реакцию поликонденсации вводят анилин: 10—100 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) фенола. Крезолоформальдегидные и фенолоанилиноформальдегидные смолы получают по описанной технологии в присутствии аммиака или реже гидроокиси бария.

Основные требования к твердым РС (марок СФ):

Температура каплепадения по Уббелоде, °С . . .	75—110
Время желатинизации при 150 °С на плитке, с .	60—125
Содержание бромирующихся веществ, %	6—12
Содержание воды, %	1,5—3,0

В связи со способностью РС к самопроизвольному отверждению срок их хранения не превышает 3 мес. Спиртовые растворы твердых РС (бакелитовые лаки, резольные лаки) — прозрачные вязкие жидкости от желтого до красновато-бурого цвета — могут храниться более длительное время, чем твердые смолы, и имеют вязкость при 20 °С 100—5000 мПа·с.

Водоэмульсионные резольные смолы. Это вязкие жидкости от светло-желтого до темно-коричневого цвета, полученные в присутствии гидроокиси натрия или бария и лишь частично освобожденные от надсмольной воды. Они содержат 50—68% сухого остатка, до 30% воды и 5—21% свободного фенола. Вязкость их при 20 °С составляет 150—1000 мПа·с.

Водоэмульсионные резольные смолы получают следующим образом. В реактор загружают все компоненты и после перемешивания смесь нагревают до 65 °С. Затем обогрев реактора прекращают, температура смеси повышается за счет тепла реакции до 100 °С. Кипение продолжается 20—35 мин, после чего смолу сразу же переводят на сушку (вакуум не менее 0,04 МПа). Температура снижается и при 70—80 °С смолу выдерживают до достижения требуемой вязкости. После этого смолу охлаждают до 40—45 °С и сливают в отстойник. Срок ее хранения 2—6 мес в зависимости от марки.

Фенолоспирты. Фенолоспирты — начальные продукты взаимодействия фенола с формальдегидом (массовое соотношение от 100 : 45 до 100 : 90) в присутствии гидроокиси натрия [1,5—4 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) фенола]. Смесь всех компонентов нагревают при 60 °С в течение 10—16 ч до получения продукта, содержащего менее 9% свободного фенола. После охлаждения до 20—30 °С фенолоспирты, содержащие до 50% воды, сливают в тару. Они имеют цвет от красного до темно-бурого и вязкость 20—150 мПа·с, хорошо растворяются в воде.

ПРОИЗВОДСТВО ПРЕСС-ПОРОШКОВ НЕПРЕРЫВНЫМ МЕТОДОМ

Пресс-порошки — это композиции на основе новолачных и резольных смол с органическими и неорганическими наполнителями и другими добавками (отвердителями, красителями, смазывающими веществами). Органическими порошкообразными наполнителями служат древесная мука, молотый кокс, графит, из минеральных наполнителей применяют кварцевую муку, каолин, молотую слюду и др. Отвердителем является уротропин, смазывающими веществами — стеарин, стеараты кальция и цинка.

Промышленность выпускает много марок новолачных и резольных пресс-порошков.

Пресс-порошки на основе твердых смол производят вальцовым и экструзионным методами, а на основе жидких смол (эмульсия или раствор) — мокрым методом.

Вальцовой способ. Вальцовой способ наиболее распространен для получения новолачных пресс-порошков (рис. XI. 4). Древесная мука ссыпается из бункера-дозатора *1* в барабанный смеситель *2*. НС подают из бункера-дозатора *3* на измельчение в молотковую дробилку с воздушной сепарацией (мельницу тонкого помола) *4* и ссыпают из циклона *5* и рукавного фильтра *6* в барабанный смеситель *2*. В смеситель *2*, снабженный винтообразными лопастными мешалками, загружают также уротропин и другие добавки. Ниже приведены рецептуры некоторых новолачных (I) и резольных (II) пресс-порошков, ч. (масс.):

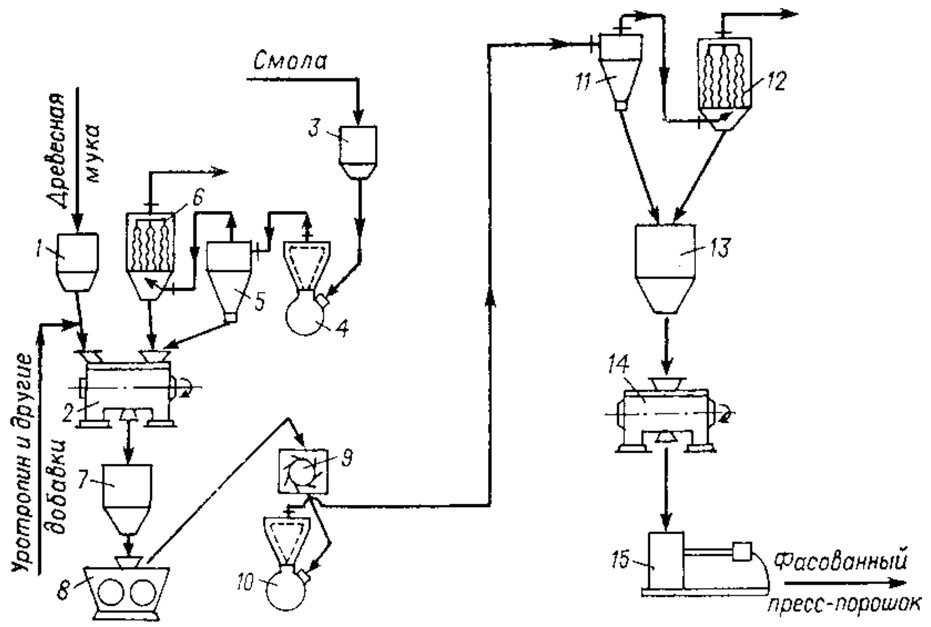


Рис. XI. 4. Схема производства новолачных пресс-порошков непрерывным вальцовым способом:

1, 3, 7, 13 — бункеры-дозаторы; *2* — барабанный смеситель; *4, 10* — молотковые дробилки; *5, 11* — циклоны; *6, 12* — рукавные фильтры; *8* — вальцы; *9* — зубчатая дробилка; *14* — смеситель; *15* — автомат для расфасовки порошка

	I	II
Смола	34—45	40—50
Наполнители	40—60	51—45
Уротропин	3—7	0—2
Краситель	1—2	1,5—0
Окись кальция или магния	1—3	3,0—1
Смазывающие вещества	1—3	1,5—2

На 1 м³ объема смесителя загружают 200—250 кг смеси компонентов. После перемешивания в течение 20—30 мин смесь поступает в бункер-дозатор *7*, из которого непрерывно подается на вальцы *8* для термической пластикации.

Вальцы состоят из двух стальных пустотелых валков цилиндрической формы диаметром 600 мм и длиной 1800 мм, установленных на станине. Обогрев валков осуществляется паром, а охлаждение — водой, подаваемой тогда, когда температура валков превышает заданную. Поскольку при вальцевании в результате трения материала о поверхность валков и экзотермической реакции взаимодействия НС с уротропином происходит выделение тепла, приходится отключать обогрев и охлаждать валки водой.

При вальцевании смола плавится и пропитывает все компоненты смеси. Этому способствует повышенная температура валков (холостой валок имеет температуру 100—130 °С, а рабочий 70—110 °С), непрерывное перемешивание массы от середины к краям валков (масса с целью лучшего перемешивания и удаления летучих разрезается и переворачивается специальными ножами, расположенными вдоль валков), вращение валков с разной скоростью навстречу друг другу (фрикция валков 1 : 1,17; холостой валок вращается медленнее — с частотой 0,17 об/с), приводящее к развитию больших усилий сдвига в зазоре между валками. Взаимодействие расплавленной НС с уротропином способствует частичному переходу ее в резитольное состояние, что проявляется в повышении температуры размягчения.

Качество вальцованного материала зависит как от продолжительности вальцевания, так и от зазора между валками (1,5—4 мм). Композиции на основе НС вальцуются около 1 мин. Масса, достигнув краев валков, срезается лентами шириной 50 мм с помощью дисковых ножей. Ленты отделяются от валков и направляются на транспортер. Вальцованный материал подается транспортером на предварительное измельчение в зубчатую дробилку *9*, при транспортировке для охлаждения он обдувается воздухом, а выделяющиеся пары фенола и формальдегида отсасываются. Раздробленный материал поступает в молотковую дробилку *10*, откуда порошок затягивается воздухом в циклон *11*. Воздух из циклона *11* попадает в рукавный фильтр *12*, а порошок самотеком поступает в бункер-дозатор *13* и далее в барабанный смеситель *14* для стандартизации. В смесителе порошок перемешивается в течение 20—30 мин, после чего автоматом *15* расфасовывается в тару.

Производство резольных пресс-порошков вальцовым методом аналогично производству новолачных пресс-порошков, но некоторые операции проводятся по другому режиму, учитывающему особенности РС. Вальцевание смеси на основе РС длится 3—5 мин, т. е. дольше, чем вальцевание смеси, содержащей НС. Это объясняется тем, что РС медленнее отверждаются при температуре вальцевания, чем новолачные с добавкой уротропина. Кроме того РС, обладая большей вязкостью, требуют большего времени для достижения хорошей пропитки. Но охлаждать вальцованные листы следует более интенсивно, чтобы сохранить требуемую текучесть резольного пресс-материала.

Экструзионный способ. Достоинствами экструзионного способа является хорошая пропитка наполнителя смолой, легкость перехода с производства одной марки порошка на другую, лучшие санитарно-гигиенические условия в цехе вследствие большей герметизации оборудования. Но он отличается более низкой производительностью, чем вальцовый способ, из-за необходимости более длительной пластикации.

Технологический процесс производства новолачных пресс-порошков экструзионным способом включает те же стадии, что и при вальцовом способе, но пластикация происходит в экструдере. Обычно тонко измельченная и хорошо перемешанная смесь компонентов подается в приемный бункер экструдера, снабженный мешалкой. С помощью шнека смесь проталкивается к головке экструдера.

В первой секции (загрузочная часть) цилиндр и полость вала охлаждаются водой и поддерживается температура до 40 °С. Во второй секции (занимаемой шнеком) температура 80—95 °С, а в последней (у выхода) при помощи электрического обогрева создается температура 95—130 °С. Под влиянием тепла и давления смола плавится и пропитывает составные части смеси.

На выходе из цилиндра экструдера материал грубо измельчается стальными пластинами (ножами) и в виде кусков падает на транспортер. По мере продвижения по транспортеру материал охлаждается воздухом. Одновременно масса еще раз измельчается ножами, установленными в средней части транспортера.

Пресс-материал от нескольких экструдеров подается в молотковую мельницу, измельчается в ней и током воздуха от мельницы направляется в циклон. Из циклона пресс-порошок переводится в бункер, снабженный вертикальной лопастной мешалкой, для перемешивания в течение 6—8 ч. В нижней части бункера имеется тарельчатый дозатор, с помощью которого порошок через электромагнитный сепаратор передается в другой промежуточный бункер. Затем пресс-порошок расфасовывается на автоматических весах в многослойные бумажные мешки.

ПРОИЗВОДСТВО ПРЕСС-МАТЕРИАЛОВ С ВОЛОКНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Повышенная хрупкость изделий на основе фенолоальдегидных смол может быть в значительной степени устранена, если порошковые наполнители заменить волокнистыми: хлопковой целлюлозой, длинноволокнистым асбестовым или стеклянным волокном. Для их изготовления применяют спиртовые растворы твердых и жидких резольных смол. Общим в получении таких пресс-материалов является пропитка и сушка наполнителя.

Каждый из наполнителей сообщает пресс-материалам определенные свойства. Хлопковая целлюлоза придает повышенные по сравнению с порошковыми наполнителями механические свойства, длинноволокнистый асбест — теплостойкость и антифрикционные свойства, стеклянное волокно — наибольшую

механическую прочность и теплостойкость. Ниже приведены типовые рецептуры некоторых волокнистых пресс-материалов, ч. (масс.):

	Волокнит	Асбоволокнит
Резольная смола	45—50	32—33
Целлюлоза хлопковая	44—48	—
Асбест хризотиловый	—	60—61
Минеральный порошкообразный наполнитель (тальк, каолин)	6—10	5—6
Окись кальция	1	—
Смазочное вещество (олеиновая кислота, сульфированная ворвань)	1—2	1—2

Волокнит может служить примером пресс-материалов на основе РС и хлопковой целлюлозы. Технологический процесс про-

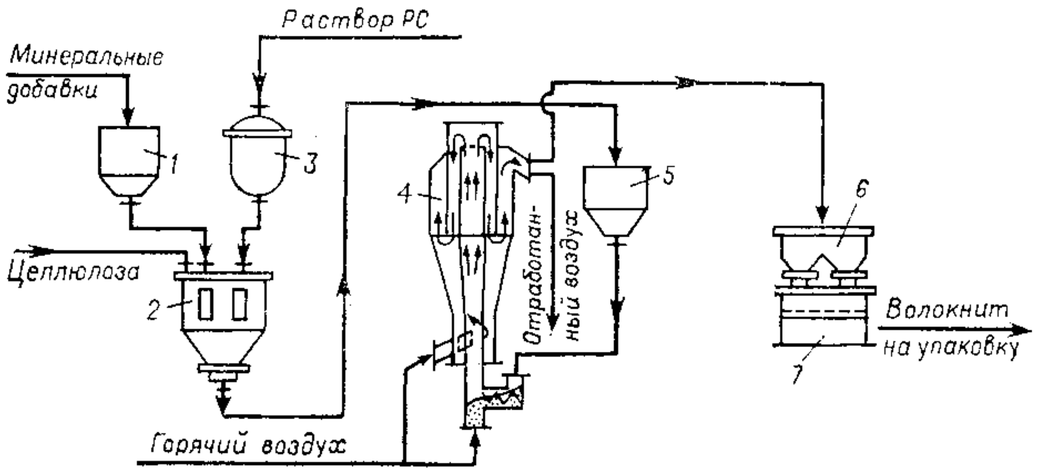


Рис. XI. 5. Схема производства волокнита:
1, 5—бункеры-дозаторы; *2*—смеситель; *3*—весовой мерник раствора смолы; *4*—сушилка; *6*—бункер сухого волокнита; *7*—смеситель-стандартизатор.

изводства волокнита включает следующие стадии: подготовка сырья, смешение компонентов, сушка сырого волокнита, стандартизация и упаковка готового пресс-материала (рис. XI. 5).

В смеситель (дисковый, бегунковый, лопастной) *2*, обогреваемый горячей водой, загружают неотбеленную хлопковую целлюлозу в виде рыхлой массы, а затем из мерника *3* водно-спиртовый раствор РС, смешанный с олеиновой кислотой, вязкостью 250—350 мПа·с. Все компоненты смешивают в течение 15—20 мин, после чего сырой волокнит опудривают смесью минеральных добавок (талька, окиси магния или кальция) из бункера *1* и выгружают в приемный бункер *5*. Сушка волокнита проводится в сушилке *4* горячим воздухом с температурой 55—95 °С в течение 1 ч до содержания летучих 3,5—5,5%. Сухой волокнит поступает в бункер *6*, а затем в смеситель-стандартизатор *7* для перемешивания и выравнивания влажности. Готовый волокнит направляется на упаковку.

При изготовлении пресс-материалов на основе асбестового волокна (асбоволокниты) вводятся дополнительные стадии: вальцевание с целью лучшего обволакивания волокна смолой и измельчение вальцованной массы (рис. XI. 6).

Жидкую резольную смолу после разбавления до вязкости 400—500 мПа·с из мерника *1* сливают в двухлопастной смеситель *2*. Туда же загружают распушенный хризотиловый асбест сортов полужесткой группы (при производстве асбоволокнитов

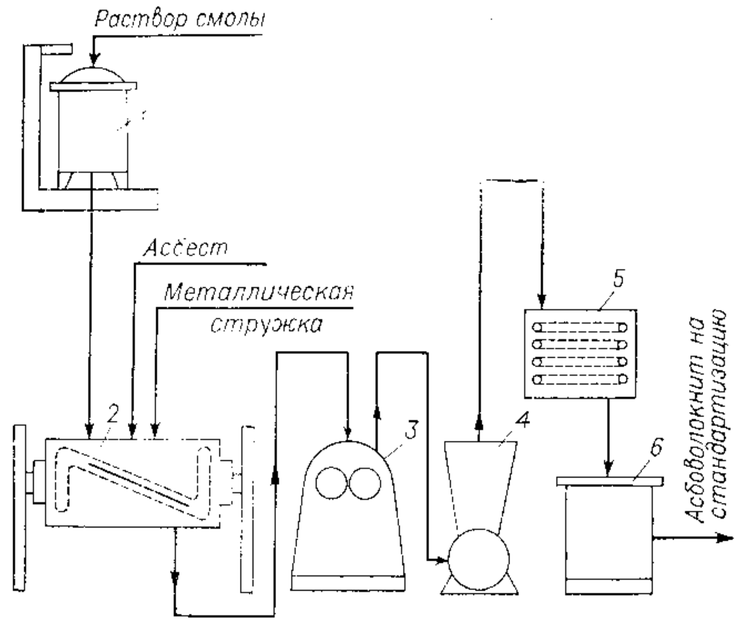


Рис. XI. 6. Схема производства асбоволокнита:
1—весовой мерник раствора смолы; *2*—смеситель двухлопастной; *3*—вальцы; *4*—дробилка; *5*—ленточная сушилка; *6*—шкаф для охлаждения массы.

фрикционного назначения) или чесаное асбестовое волокно, освобожденное от токопроводящих примесей (при производстве асбоволокнитов электроизоляционного назначения). Затем добавляют теплопроводящий наполнитель — металлическую стружку (при изготовлении фрикционных асбоволокнитов) и перемешивают все компоненты 1—2 ч (в зависимости от марки материала).

Смесь компонентов вальцуют на вальцах *3* без фрикции (оба валка вращаются с одинаковой скоростью) при охлаждении водой, пропуская каждую порцию материала через вальцы от 3 до 12 раз при постепенном уменьшении зазора между валками с 12 до 1—2 мм в зависимости от марки материала.

Вальцованный материал измельчают на дробилке *4* на куски и подают в непрерывно работающую ленточную сушилку *5* для сушки при 65—80 °С в течение 0,5—1 ч. Высушенный материал поступает в шкаф *6* для быстрого охлаждения до 30—40 °С.

Мелкие партии его смешивают вместе в стандартизаторе (на рис. XI. 6 не показан) до получения крупной партии.

На основе асбестового волокна и порошкообразных наполнителей по технологии, включающей смешение компонентов, вальцевание и каландрование (рис. XI.7), готовят листы из неотвержденного материала (сырой листовой фаолит), а по технологии, включающей после стадии бесфрикционного вальцевания

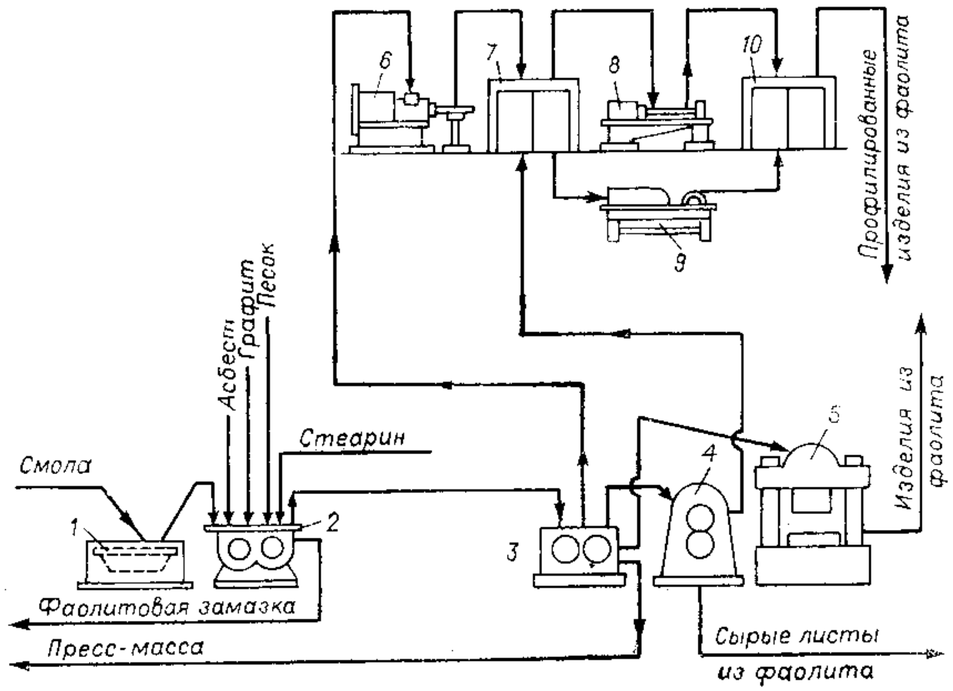


Рис. XI. 7. Схема производства фаолита:

1—подогревательная ванна; *2*—смеситель; *3*—вальцы; *4*—каландр; *5*—гидравлический пресс; *6*—экструдер; *7*—камера отверждения; *8*—токарный станок; *9*—пила циркульная; *10*—камера сушки изделий.

экструзию или прессование, — трубы из неотвержденного материала (сырые фаолитовые трубы) или изделия из фаолита. Рецептуры двух марок фаолита приведены ниже, ч.(масс.):

	А	Т
Резольная смола	100	100
Асбест антофилитовый	95—165	—
Асбест хризотиловый	5—10	20—26
Графит	—	80—105
Стеарин	0—3	—

Жидкую резольную смолу после подогрева в ванне *1* до 50—65 °С сливают в двухлопастной смеситель *2*, в который затем загружают асбест, другие наполнители и добавки. Антофилитовый асбест более кислотостоек, чем хризотиловый, но последний имеет более тонкие и прочные волокна.

Смешение компонентов проводится при 50—65 °С в течение 1 ч при периодическом изменении направления вращения лопастей смесителя. Сырая масса пригодна для применения в качестве замазки и для изготовления листовых или фасонных изделий.

Листы готовят из сырой массы, пропуская ее через фрикционные вальцы *3* и двухвалковый каландр *4*. Вальцевание проводят при температуре переднего валка 60—70 °С и заднего 20—30 °С. Каландрованием провальцованной массы при регулируемом зазоре от 20 до 3 мм завершается образование сырого фаолитового листа требуемой толщины.

Трубы получают из сырой провальцованной массы, подогретой до 50—60 °С, на экструдере *6* при температуре 70—80 °С. Труба по выходе из экструдера принимается на оправку (металлическую трубку, ввернутую в мундштук головки экструдера). Фасонные изделия из сырой массы (вентили, краны, тройники и др.) изготовляют прессованием на гидравлических прессах *5*.

Листы, трубы и изделия затем подвергаются отверждению — термообработке в камере *7* при постепенном повышении температуры от 60 до 130 °С в течение 25—30 ч. После этого изделия обрабатываются на токарных станках *8*, обрезаются пилой *9*, лакируются с поверхности спиртовым раствором РС и после сушки и новой термообработки в камере *10* приобретают товарный вид.

Стекловолокниты — прессовочные и литьевые материалы — получают как на основе однонаправленных лент из ориентированных крученых или некрученых стеклянных нитей, пропитанных связующим (например, раствором резольной смолы, модифицированной поливинилбутиралем), так и на основе рубленого стекловолокна, пропитанного связующим (длина волокна 6—20 мм). При получении полуфабрикатов однонаправленное волокно или сматываемые со шпуль ленты пропитывают связующим в пропиточной ванне, сушат в сушильной камере и наматывают на приемные устройства или рубят на отрезки необходимой длины. Прессованием полуфабриката готовят изделия в виде плоских плит и плоских деталей с невысокими тонкими вертикальными или наклонными стенками. Литьевым прессованием полуфабриката получают изделия более сложной конфигурации с разной толщиной стенок и с повышенной точностью размеров. Изделия могут быть подвергнуты термообработке для завершения отверждения и приобретения более стабильных эксплуатационных свойств.

ПРОИЗВОДСТВО ПРЕСС-МАТЕРИАЛОВ С ЛИСТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Пресс-материалы с листовым наполнителем (слоистые пластики) получают на основе РС и бумаги (гетинакс), ткани (текстолит), стеклянной ткани (стеклотекстолит), стеклянного шпона (стеклопластик СВАМ), асбестовой ткани (асботекстолит), древесного шпона (древеснослоистые пластики). Все они имеют слоистую структуру. Технологический процесс получения слоистых пластиков включает пропитку наполнителя раствором

смолы, его сушку от растворителя и прессование пакетов из наполнителя в листы и плиты.

Гетинакс. Для пропитки бумаги применяют растворы феноло-, крезоло-, фенолокрезоло-, фенолоанилиноформальдегидной или эпоксидно-резольной смолы в этиловом спирте или смеси спирта с ацетоном. Пропитка и сушка осуществляются на горизонтальной пропиточно-сушильной машине (см. рис. X.6), аналогичной принятой в производстве декоративного слоистого пластика. Содержание смолы и летучих веществ в бумаге для различных марок гетинакса находится в пределах 38—68% и 0,5—12% соответственно.

Листы пропитанной бумаги собирают в пакеты и укладывают между полированными листами из нержавеющей стали. При изготовлении тонких листов собранный пакет укладывается между двумя пачками (подушками) из непропитанной бумаги или картона. Между каждыми двумя плитами пресса вставляется несколько пакетов, переложенных прокладочными стальными листами. Пакеты прессуют в многоэтажных гидравлических прессах при 150—160 °С и удельном давлении 10—15 МПа. Продолжительность прессования 4—5 мин на 1 мм толщины (в расчете на готовый материал), но не менее 30 мин. После охлаждения листов до 20 °С в прессе под давлением их отделяют от прокладок и обрезают до стандартных размеров.

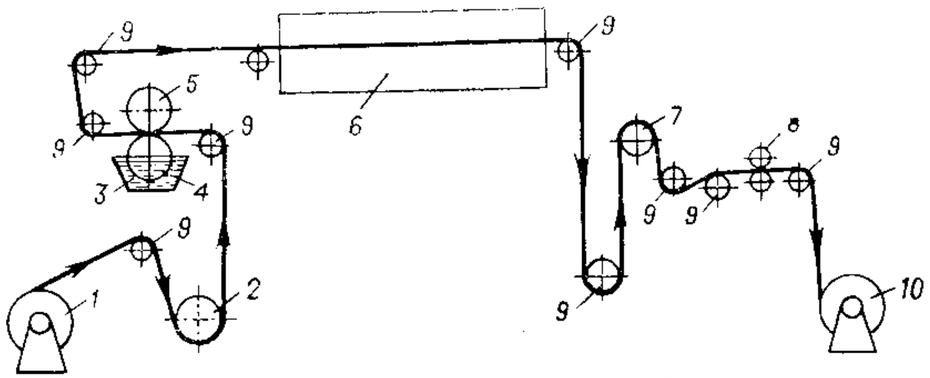


Рис. XI.8. Схема лакировально-сушильной машины:

1—рулон бумаги; *2*—сушильный барабан; *3*—ванна с лаком; *4*—лакирующий валик; *5*—прижимной валик; *6*—сушильная камера; *7*—ведущий валик; *8*—дисковые ножи для продольного разрезания бумаги; *9*—направляющие валики; *10*—приемные гильзы для намотки полос лакированной бумаги.

Изготовляют несколько марок (I, II, III, IV и др.) электротехнического гетинакса толщиной 0,2—50 мм и размером листов от 550×700 до 930×1430 мм.

Из плотной небеленой сульфатной бумаги, лакированной бакелитовым лаком (рис. XI.8), готовят намотанные изделия (трубы и цилиндры) на намоточных станках (рис. XI.9).

Бумага с рулона *1* (рис. XI.8) через направляющий валик *9* поступает на сушильный барабан *2*, обогреваемый изнутри паром; после подсушки она подается на лакирующий валик *4*, погруженный в ванну *3* с бакелитовым лаком, и снимает с него часть лака. Прижимным валиком *5* регулируется количество смолы, наносимой на бумагу. В сушильной камере *6* удаляется растворитель. Сушильная камера обогревается паровыми змеевиками и горячим воздухом, продуваемым навстречу движущейся бумаге. Температура внутри сушильной камеры распределяется по зонам: в начале камеры 110 °С, в середине 90—95 °С и в зоне, близкой к выходу из камеры, 70—80 °С.

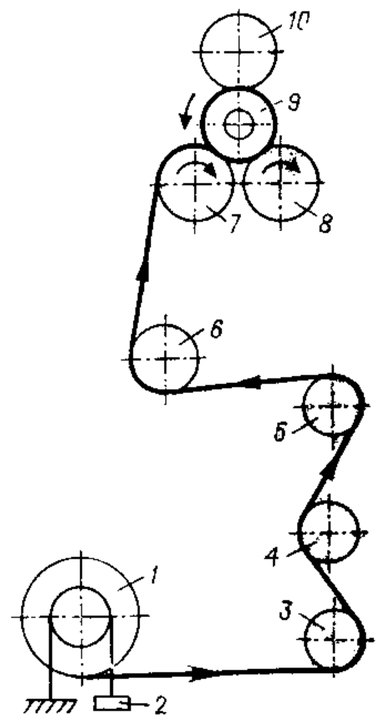


Рис. XI.9. Схема намотки труб и цилиндров из лакированной бумаги:

1—рулон лакированной бумаги; *2*—тормозное устройство; *3*—направляющий вал; *4, 5*—натяжные валы; *6*—вал дополнительного обогрева; *7, 8, 9, 10*—детали намоточного станка (*7, 8*—опорные валы; *9*—оправка; *10*—нажимной вал).

Высушенная лакированная бумага (содержание смолы 26—32%, содержание летучих 7%) разрезается на полосы определенной ширины дисковыми ножами *8* и наматывается на приемные гильзы *10*. Скорость движения бумаги в машине 0,2—0,4 м/с в зависимости от температуры сушки, толщины бумаги и скорости отверждения смолы.

При изготовлении намотанных изделий лакированная бумага с рулона *1* (рис. XI.9) огибает направляющий и натяжные валы *3*, *4*, *5*, вал дополнительного обогрева *6* (температура 120 °С), поступает на передний опорный вал *7* и наматывается на оправку *9*. Нелакированная сторона бумаги соприкасается с валом, а лакированная обращена к оправке *9*. Рабочие валы намоточного станка нагреваются до 150—170 °С.

По достижении нужной толщины стенок лакированную бумагу обрезают и оправку с изделием снимают со станка. Не снимая с оправки, изделие подвергают дополнительному отверждению в обогревательных камерах при 125—140 °С. После тепловой обработки оправки с изделиями охлаждают на воздухе до 50—60 °С, а затем оправки извлекают из труб и цилиндров на специальных волочильных станах (кабестанах). После обрезки изделия подвергаются шлифованию и лакированию для уменьшения гигроскопичности.

Текстолит. Текстолит—слоистый пластик, изготовляемый в виде листов из хлопчатобумажной ткани полотняного (гладкого) переплетения, пропитанной РС. Наиболее употребительны ткани: бязь, миткаль, шифон, гринсбон, нанка, бельтинг.

Процесс производства текстолита состоит из следующих стадий: подготовка, пропитка и сушка ткани, сборка и прессование пакетов в листы и плиты. Для пропитки ткани применяют спиртовые растворы твердых феноло- и крезолоформальдегидных

смол, фенолоспирты в виде водного раствора и эмульсионные РС.

Пропитку и сушку ткани проводят на вертикальных пропиточно-сушильных машинах (рис. XI.10). Полотно ткани с рулона *1*, установленного на валик с тормозным устройством, проходит направляющие валки *2* с резиновой обкладкой и отдельным приводом, обогреваемые валики *3*, направляющий валик *4* и погружается в ванну *5* с раствором смолы, нагретым до 30—40 С подогревателем *7*. Для предотвращения испарения растворителя

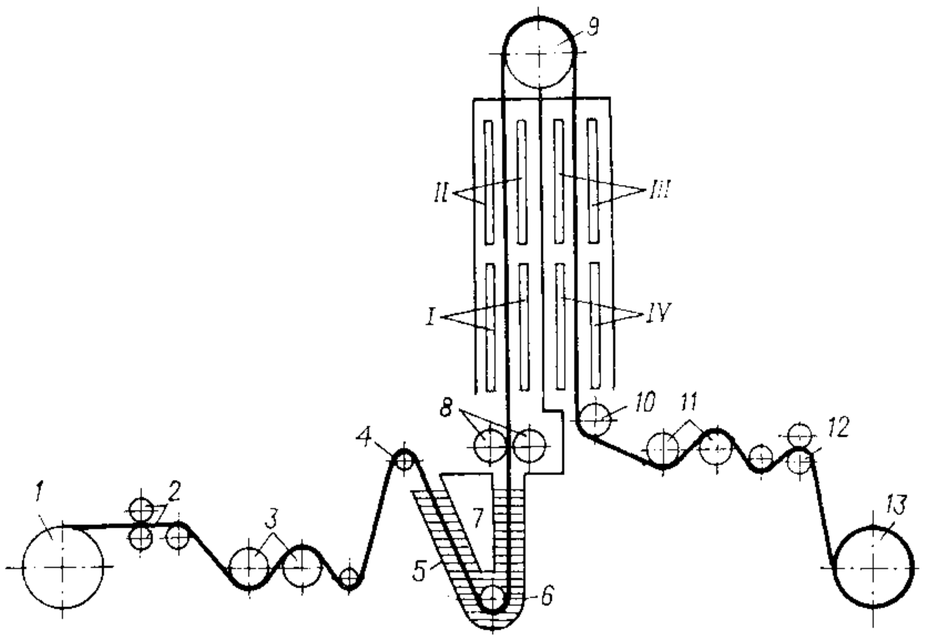


Рис. XI.10. Схема непрерывнодействующей вертикальной пропиточно-сушильной машины с автоматическим управлением:

1 — рулон ткани; *2, 4, 6, 9, 10, 12* — направляющие валики; *3* — обогреваемые валики; *5* — пропиточная ванна; *7* — подогреватель; *8* — отжимные валки; *11* — охлаждающие валики; *13* — рулон полуфабриката.

и повышения вязкости смоляного раствора в ванне насосом создается непрерывная циркуляция раствора. Вязкость раствора контролируется электрическим вибрационным вискозиметром, пригодным к использованию при постоянной скорости потока. При повышении вязкости с помощью интегрирующего реле в поток автоматически вводится определенное количество растворителя из включенного в цикл сборника. По выходе из ванны пропитанная ткань проходит через зазор между двумя валками *8* для отжима избытка смолы. Степень отжима смолы можно контролировать и регулировать с помощью электронного прибора.

Пропитанная ткань после отжима поступает в сушильную часть машины. По температуре горячего циркулирующего воздуха, нагнетаемого через перфорированные трубы, сушильное отделение подразделяется на четыре зоны (*I—IV*). Температура воздуха регулируется с точностью ±2 °С. В зоне *I* из ткани удаляется

часть растворителя по всей толщине слоя смолы. В зоне *II* из перегретой ткани испаряется значительное количество растворителя и побочные продукты поликонденсации (вода, избыток формальдегида). После огибания обогреваемого направляющего валика *9*, покрытого фторопластом-4, ткань поступает в зону *III* с наиболее высокой температурой (140—150 °С) и затем в зону *IV* с более низкой температурой. Общая длина сушильных камер достигает 20 м (по 5 м в каждой зоне).

Высушенная ткань, огибая покрытый фторопластом-*4* и охлаждаемый водой валик *10*, проходит охлаждающие валики *11*, направляющие валики с резиновой обкладкой *12* и вместе с целлофановой или полиэтиленовой пленкой (или без нее) сматывается в рулон *13*.

Продолжительность сушки для тяжелой ткани 3,5 мин, а для легкой — 2 мин. При сушке смола частично (на 10—20%) переходит в резитольное состояние. Содержание смолы и летучих веществ в тканях после сушки составляет соответственно 47—57% и 0,8—8% в зависимости от типа ткани. Из разрезанной ткани собирают пакеты, как в производстве гетинакса. Прессование проводят в многоэтажных прессах при 150—160 °С и удельном давлении 9—12 МПа. Продолжительность прессования 3—5 мин на 1 мм толщины листа (в расчете на готовый материал), но не менее 30 мин. После прессования листы текстолита охлаждают в прессе под давлением для предотвращения коробления при дальнейшей переработке и эксплуатации. Кромки листов обрезают с помощью дисковых пил.

Стеклотекстолит. Стеклотекстолит — слоистый листовой материал на основе модифицированных ФФС и стеклянной ткани. Обычно для изготовления стеклотекстолита применяются ткани толщиной 0,06—0,31 мм. Стеклянные ткани отличаются друг от друга составом стекла, поверхностной плотностью, видом замасливателя для покрытия волокон, частотой и характером переплетения нитей и другими параметрами.

Для изготовления стеклопластиков конструкционного назначения на основе ФФС наибольшее применение нашли ткани марки Т из бесщелочного алюмоборсиликатного стеклянного волокна переплетения «сатин 8/3» (или 5/3) со следующими характеристиками:

Ширина, мм	800—1170
Толщина, мм	0,23—0,33
Поверхностная плотность, г/м²	290—400
Диаметр элементарной нити, мкм	6—7
Разрывная нагрузка для полоски 25 × 100 мм, кН	
по основе	2,7—2,8
по утку	1,5—1,7

Электротехнические стеклотекстолиты изготовляют на основе специальных стеклотканей из алюмоборсиликатного и кремнеземного стекла.

Технология производства стеклотекстолита аналогична технологии производства текстолита. В качестве связующих применяют РС, в том числе модифицированные поливинилбутиралем или эпоксидными смолами, и НС, модифицированные эпоксидными смолами.

Сушка ткани проводится при температуре в нижней части сушильной камеры 50—80 °С, в середине 80—125 °С, в верхней части 60—100 °С. Скорость движения ткани 1—1,5 м/с. Высушенная ткань содержит 23—33% смолы и 1,5—2% летучих веществ.

Полотнища ткани укладывают в пакеты нужной толщины, а затем покрывают с двух сторон целлофаном и металлическими листами (целлофан предотвращает прилипание стеклопластика к металлу). Пакеты загружают на плиты пресса, предварительно нагретые до 80 °С, и прессуют при температуре 145—200 °С, удельном давлении 5—8 МПа и выдержке 5—15 мин на 1 мм толщины листа. К концу выдержки нагревание плит прекращают и охлаждают их до 30 °С, после чего приступают к разгрузке пресса. Выпускают листы размерами до 1000 × 2400 мм.

Асботекстолит. Асботекстолит изготовляется на основе асбестовой ткани из хризотилового асбеста и спирторастворимой РС. Технологический процесс производства включает те же стадии, что и производство текстолита. В пропитанной и высушенной ткани должно содержаться 40—50% смолы. Пакеты прессуют при 150—160 °С и удельном давлении 8—10 МПа. Продолжительность прессования составляет 4—6 мин на 1 мм толщины. После окончания прессования плиты пресса охлаждают до 40—45 °С, затем снимают давление и выгружают изготовленный материал. Его подвергают дополнительной обработке при 120 °С в продолжение 24—48 ч.

Асботекстолит выпускают в виде листов размером (600 ÷ ÷ 1400) × (400 ÷ 800) × (6 ÷ 30) мм.

Древеснослоистые пластики. Древеснослоистые пластики (ДСП) изготовляют прессованием тонкого лущеного шпона, пропитанного смолой, при повышенной температуре и высоком давлении. Широкое распространение нашли жесткие пластики марок ДСП-А, ДСП-Б, ДСП-В, ДСП-Г и др.

Технологический процесс производства ДСП состоит из подготовки шпона, его пропитки и сушки, сборки и прессования пакетов. Для изготовления шпона наиболее пригодна березовая древесина.

Свойства ДСП зависят от качества пропитки древесины смолой, продолжительности пропитки и толщины шпона. С понижением температуры и повышением концентрации растворов вязкость всех видов смол сильно повышается и они хуже впитываются древесиной. Пропитку шпона проводят в открытых ваннах или в автоклавах.

В ванну (обычно металлическую) шпон загружают в специальном контейнере. Пачки шпона по 15—20 листов вставляют в контейнер и перекладывают проволочной сеткой. Пропитка длится 1—2 ч, после чего контейнер поднимают над ванной для стекания избытка раствора.

Наиболее совершенным методом является пропитка шпона в автоклавах. В этом случае улучшается качество пропитки и получается материал с повышенной водостойкостью. Шпон, подлежащий пропитке, укладывают в контейнер и загружают в автоклав, в котором с помощью вакуум-насоса создают разрежение до 0,05 МПа, после чего вводят раствор смолы и нагнетают воздух до давления 0,4—0,5 МПа. Через 0,5—1,5 ч пропитки раствор смолы вытесняют из автоклава в мерник, а пропитанный шпон с помощью тельфера вынимают и подвергают сушке при 65—90 °С в сушилках периодического или непрерывного действия. После сушки содержание летучих веществ в шпоне должно быть 3—7%, содержание смолы 16—25% в зависимости от марки ДСП.

Из шпона собирают пакеты бесконечной длины и затем разрезают их. Расположение волокон в слоях шпона определяется типом пластика, например ДСП-А имеет параллельное направление волокон во всех слоях шпона, а ДСП-Б — смешанное расположение волокон. Через каждые 10—20 слоев, расположенных параллельно, один слой шпона укладывается под углом 90°. Пластик ДСП-В имеет перекрестное расположение волокон в смежных слоях шпона; для ДСП-Г характерно звездообразное направление волокон: в каждых двух смежных слоях шпона волокна расположены под углом 30°.

Прессование проводится в многоэтажных прессах при 140—150 °С и удельном давлении до 15 МПа. Выдержка изменяется от 3 до 5 мин на 1 мм толщины материала. После окончания прессования плиты пресса охлаждают водой до 40—50 °С и выгружают листы ДСП. После обрезки кромок они приобретают заданные размеры.

ПРОИЗВОДСТВО ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ФЕНОПЛАСТОВ

К газонаполненным пластмассам на основе ФФС относятся ячеистые или пенистые пластмассы (пенофенопласты) и сотовые пластмассы (сотофенопласты).

Пенофенопласты. Пенофенопласты — пластмассы, в которых газ заполняет несообщающиеся между собой макро- или микроскопические полости (ячейки), образовавшиеся в результате вспенивания исходного материала. Их получают на основе новолачных и резольных смол двумя методами: 1) вспениванием размягченной композиции газом, выделяющимся при разложении газообразователя, и ее отверждением при нагревании в присутствии отвердителей (беспрессовый метод); 2) вспениванием жидкой композиции газом, выделяющимся при разложении компонентов, или паром легколетучих жидкостей с последующим отверждением при помощи отвердителей (заливочный метод).

Производство пенофенопластов беспрессовым методом на основе НС включает две основные стадии: приготовление смеси

компонентов и вспенивание композиции. Компонентами являются НС, вспенивающий агент — динитрил азобисизомасляной кислоты (порофор) и катализатор отверждения — уротропин. Для снижения хрупкости пенопласта вводят акрилонитрил-бутадиеновый каучук, а для повышения теплостойкости и прочности — наполнитель (алюминиевую пудру, асбест, перлит, стеклянное волокно и др.). Ниже приведены рецептуры некоторых марок пенофенопластов, ч. (масс):

	ФФ	ФК-20	ФК-40
Новолачная смола	100	100	100
Уротропин	10	10	10
Каучук СКН-40	—	20	40
Сера	—	0,6	1,2
Порофор	1—2	2—5	3—7

Все порошкообразные компоненты, кроме каучука, смешивают в шаровой мельнице в течение 2—3 ч. При получении композиций с каучуком смесь компонентов, выгруженная из шаровой мельницы, вводится на вальцах, нагретых до 60 °С, в предварительно пластифицированный каучук. Композицию, полученную в виде пленки толщиной 2—4 мм, дробят на мелкие частицы и используют для вспенивания.

В металлические формы, выложенные бумагой или покрытые смазкой, загружают смесь компонентов в виде порошка, раздробленной пленки или гранул и нагревают. При 80—90 °С смола плавится, а при 90—110 °С начинается вспенивание и образуется сплошная масса пенопласта, занимающая весь объем формы. После вспенивания массу нагревают до 150—200 °С и выдерживают при этой температуре до полного отверждения смолы и вулканизации каучука. В среднем процесс вспенивания и отверждения занимает около 5 ч.

Производство пенофенопластов непрерывным заливочным способом основано на быстром смешении компонентов в смесителе и их отливке на полотно рулонного материала (бумаги, алюминиевой фольги, рубероида) для вспенивания и отверждения. Компонентами являются жидкая РС, растворимая в воде, ацетоне, спирте, с вязкостью при 20 °С от 2 до 20 Па·с, вспенивающий и отверждающий агент, содержащий смесь соляной и ортофосфорной кислот с мочевиной, и легкокипящую жидкость (фреон-11, фреон-113, петролейный эфир и др.), ч. (масс.):

Резольная смола	100
Вспенивающий и отверждающий агент	15—50
Легкокипящая жидкость	3—8

Вспенивание и отверждение композиций происходит без подвода тепла или при нагревании.

Пенофенопласты легкие, жесткие, тепло- и звукоизоляционные материалы, обладающие невысокой механической прочностью при динамических нагрузках:

	ФФ	ФК	ФРП
Кажущаяся плотность, кг/м³	150—190	150—230	40—100
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	0,8—1,0	0,8—1,0	0,15—1,5
Водопоглощение, кг/м²	0,2	0,2	0,6
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,06	0,058—0,073	0,041—0,046

Пенофенопласты выпускают в виде листов, плит шириной 500—1500 мм и изделий разнообразной формы. Пенофенопласты находят применение в судостроении, радиотехнической промышленности и строительстве. Особенно интересно их применение в качестве заполнителя в армированных и трехслойных конструкциях стеновых панелей, перекрытий и тепловой изоляции трубопроводов.

Сотофенопласты. Сотофенопласты — легкие высокопрочные трехслойные материалы, состоящие из внешних листов силового материала (металл, фанера, гетинакс, текстолит, стеклотекстолит и др.), прочно склеенных с внутренним слоем из сот (бумаги, хлопчатобумажной и стеклянной ткани, пропитанной РС и формованной в виде ячеек шестигранной, квадратной, ромбической или другой формы). Для получения сотофенопластов бумагу или ткань сначала пропитывают резольной смолой на обычных пропиточно-сушильных машинах. Затем прессованием в нагретой форме получают гофры. На склеиваемые поверхности гофрированных листов наносят клей, собирают гофры в блоки и склеивают их в пакеты, которые разрезают в поперечном направлении до получения сот заданной толщины. Соты приклеивают к внешним листам силового материала. При размере ячеек 5—12 мм соты имеют кажущуюся плотность 120—170 кг/м³ и разрушающее напряжение при сжатии 0,8—10 МПа.

Сотофенопласты применяют в самолето- и судостроении, на транспорте и в жилищном строительстве в качестве конструкционных, тепло- и звукоизоляционных материалов.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕНОПЛАСТОВ

При производстве фенолоальдегидных смол следует обращать внимание на токсичность сырья. Фенол — сильный яд, при попадании на кожу вызывающий местные «ожоговые» явления; при длительном контакте и поражении четверти или половины поверхности тела — смертельный исход. Отравление парами возможно при концентрации 8,8—12,2 мг/м³. Крезол, ксиленол и особенно резорцин менее токсичны. Анилин — яд. Он действует на кровь и нервную систему человека. Отравления могут произойти при вдыхании паров и попадании его на кожу. Формальдегид также токсичен. Фурфурол — яд нервного действия. Предельно допустимые концентрации этих веществ в воздухе производственных помещений приведены в табл. XI.1.

ТАБЛИЦА XI.1

Технические свойства исходных продуктов для получения фенолоальдегидных смол

Свойства	Фенол	Крезол	Ксиленол	Резорцин	Анилин	Фурфурол
Молекулярная масса	94,11	108,14	122,17	110,11	93,13	96,08
Плотность при 20 °С, кг/м³	1057,6 (41 °С)	1030—1050	1020—1040	1285	1022	1159,8
Температура, °С						
плавления (замерзания)	40,9	—	—	110,8	−6,2	−38,7
кипения	181,7	185—210	210—225	280,8	184,4	161,7
вспышки	75,0	—	—	—	79	61
самовоспламенения	395	—	—	—	493	260
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.) . . .	0,3—2,4	—	—	—	1,2—8,3	1,8—3,4
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	5,0	22	5,0	—	0,1	10,0

В производстве смол пожароопасными являются все исходные продукты (фенол, альдегиды, анилин, спирт), а взрывоопасными — как смеси паров органических веществ с воздухом (табл. XI.1), так и пылевоздушные смеси.

Фенолоальдегидные неотвержденные смолы значительно менее токсичны, чем исходные продукты, но их действие на кожу все же вызывает дерматиты и экземы. Признаки кожного заболевания проявляются через 2—5 недель после начала работы. Пролитая на пол или на оборудование смола должна быть немедленно убрана. Убирать ее можно только в резиновых перчатках.

Производства порошкообразных смол и пресс-порошков являются пожароопасными и взрывоопасными уже при нахождении пыли в воздухе производственных помещений более 10 г/м³. Осевшую пыль следует регулярно убирать. При вдыхании она может вызывать бронхиты, ларингиты, эмфизему легких.

Цеха по производству фенолоальдегидных смол и пресс-материалов должны иметь хорошие вентиляционные системы, обеспечивающие не менее чем 10-кратный воздухообмен. При запыленности помещений следует пользоваться респираторами.

До начала работы открытые части тела следует покрывать защитными профилактическими мазями и кремами. В цехах должны быть установлены умывальники с подводом теплой воды, а также оборудованы душевые. Работающие должны быть обеспечены спецодеждой: комбинезонами из плотной ткани, головными уборами (колпак, косынка), фартуками из прорезиненной ткани или клеенки. Стирка спецодежды проводится не реже одного раза в неделю. После окончания работы необходимо вымыться под душем теплой водой с мылом.

Фенопласты — трудновоспламеняемые материалы. Показатель возгораемости 0,58—0,63. Температура воспламенения более 490 °С, температура самовоспламенения более 580 °С.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Новолачные и резольные ФФС выпускаются в виде кусков неправильной формы, чешуек, крошки или порошка от светло-желтого до темно-коричневого цвета.

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

Одной и той же температуры каплепадения можно достичь, увеличивая в реакционной смеси отношение формальдегид : фенол и повышая конечную температуру сушки. Но смолы с одинаковыми температурами каплепадения могут различаться по скорости отверждения и молекулярной массе. При одинаковой вязкости растворов смолы будут иметь разную температуру каплепадения, если они были получены при разном исходном отношении формальдегид : фенол.

Свойства фенолокрезолоформальдегидных смол в значительной мере определяются соотношением изомеров в трикрезоле, скорость их отверждения ниже, чем у фенолоформальдегидных, но присутствие *о*- и *п*-крезолов придает смоле дополнительную пластичность.

НС применяют для изготовления пресс-порошков, пресс-материалов с волокнистым и листовым наполнителем (асбестом, линтером и др.), спиртовых лаков и политур, изоляционных твердеющих мастик, наждачных кругов, в качестве цементирующего средства, добавок в другие смолы, пенопластов и др. В этих случаях в них вводится уротропин в количестве 4—15%, который является отвердителем смол при нагревании до 150—180 °С.

Конденсацией фенола с формальдегидом в присутствии кислот получают НС с более высокой температурой каплепадения по Уббелоде (126—135 °С), чем обычные НС (90—125 °С). Их применяют в качестве связующих в производстве абразивных и асботехнических изделий и песчано-смоляных оболочковых литейных форм. Хорошо известны связующие ПБ (пульвербакелит), представляющие собой смеси тонкоизмельченной НС с уротропином (7—8%).

Новолачные смолы для эпоксидирования готовят с более низкой температурой каплепадения (75—90 °С) и с меньшим содержанием свободного фенола (не более 0,5%).

Резольные смолы. Фенолоформальдегидные РС имеют окраску в зависимости от применяемого катализатора: с аммиачной водой смолы приобретают желтый цвет, с едкими щелочами —

красноватый, а с гидроокисью бария — светло-желтый. Плотность твердых смол 1250—1270 кг/м³.

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

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

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

Резорцинноформальдегидные смолы, получаемые из резорцина и параформа или формалина, обладают более высокой теплостойкостью, твердостью и адгезией, чем ФФС. Их применяют в качестве клеев и замазок, при изготовлении слоистых пластиков. Резорцин, по сравнению с фенолом, обладает повышенной реакционной способностью, поэтому взаимодействие с формальдегидом протекает без катализатора и без подвода тепла. Смолы, получаемые поликонденсацией резорцина, формальдегида и этиленгликоля в присутствии этилового спирта, используются в пропиточных составах для шинной промышленности, а смолы, получаемые из резорцина и фурфурола, применяются в качестве клеев горячего отверждения.

Феноломочевино(меламино)формальдегидные смолы являются жидкостями от красного до темно-коричневого цвета и используются при изготовлении стержней в производстве отливок из чугуна. Отверждение их происходит при добавлении специальных катализаторов.

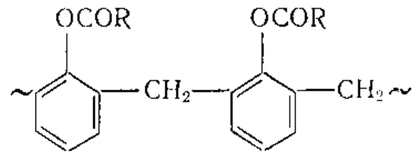
Фенолоанилиноформальдегидные смолы применяют в качестве связующего при изготовлении стеклопластиков, пресс-порошков электроизоляционного назначения, токопроводящих суспензий и других материалов.

Фенолофурфурольные смолы, получаемые поликонденсацией фурфурола с фенолоспиртами в присутствии малеинового ангидрида в качестве катализатора и диэтиленгликоля в качестве стабилизатора, после модификации поливинилбутиралем широко применяют как связующее горячего отверждения в производстве шлифовальных шкурок. Кроме фурфурола для получения модифицированных смол используют и фурфуриловый спирт. Его смешивают с фенолоспиртами в соотношении 3 : 1 и проводят поликонденсацию при 98—100 °С до получения смолы требуемой вязкости. Затем смолу сушат при 80 °С под вакуумом, совмещают с поливинилбутиралем и готовят клеи и лаки, мастики, наливные полы.

Модифицированные фенолоальдегидные смолы. Фенолоальдегидные смолы наряду с большими достоинствами (дешевизна, доступность, легкость изготовления изделий, разнообразие применения, удовлетворительные химические, диэлектрические и теплофизические свойства) обладают и существенными недостатками: малой механической прочностью, особенно к ударным нагрузкам, нерастворимостью в малополярных растворителях, плохой перерабатываемостью методами литья под давлением и экструзии.

Для улучшения свойств получают модифицированные ФФС, причем модификация проводится как путем полимераналогичных превращений, так и совмещением с другими полимерами. Находят применение и продукты совмещения новолачных и резольных смол.

Маслорастворимые фенолоформальдегидные смолы получают как методом полимераналогичных превращений НС, так и при использовании малополярных фенолов: *п-трет*-бутилфенола и *п-трет*-амилфенола. По первому методу НС обрабатывают смоляными кислотами канифоли при повышенной температуре (280—300 °С, 24 ч). Продукты реакции представляют собой этерифицированные НС:



Такие смолы, их называют искусственными копалами, хорошо растворяются в льняном, тунговом и других маслах и используются для изготовления лаков (в консервной промышленности), эмалей, изоляции кабелей и т. п.

Применение замещенных *п*-алкилфенолов, обладающих малой полярностью, вместо фенола при конденсации с формальдегидом в присутствии основных катализаторов приводит к получению термопластичных хрупких и твердых смол лимонно-желтого цвета с температурой плавления 110—115 °С, хорошо растворимых в бензоле, бензине и высыхающих маслах. Покрытия из таких смол обладают низкой газопроницаемостью, высокой твердостью, хорошей адгезией к металлам, свето- и атмосферостойкостью, повышенными механическими свойствами.

Термореактивные маслорастворимые смолы готовят из фенолоспиртов путем их частичной этерификации бутиловым или амиловым спиртом. Полученные олигомеры отверждаются при нагревании, причем скорость этого процесса тем выше, чем ниже степень этерификации исходных фенолоспиртов.

Хорошо известны термореактивные смолы БФ (БФ-2, БФ-3, БФ-4, БФ-5, БФ-6), получаемые совмещением в спирте РС с поливинилбутиралем, смолы ВФБ на основе РС и поливинилформаля,

растворенных в смеси спирта с ацетоном. Указанные смолы, отличаясь повышенной адгезией к металлам, стеклу, древесине, ткани и другим материалам, применяются в качестве клеев, связующих при изготовлении стеклопластиков, покрытий и т. п.

Совмещение НС с поливинилхлоридом проводят на вальцах при температуре холостого валка 55—85 °С и рабочего 100—130 °С. При этом образуется полимер с повышенной водо- и химической стойкостью, особенно к кислотам, разбавленным содовым растворам и щелочным мылам, используемый при изготовлении пресс-порошков (фенолитов, декоррозитов).

Новолачные смолы, совмещенные с бутадиен-акрилонитрильным каучуком, получают сплавлением в смесителе при 60—80 °С с последующим вальцеванием с уротропином и другими добавками. Введение 15—25% каучука приводит к получению материалов с повышенной ударной вязкостью.

Сплавлением НС с полиамидами получают материалы, обладающие более высокой теплостойкостью, водостойкостью и эластичностью.

Фенолоформальдегидные смолы, совмещенные с эпоксидными смолами, готовят как совмещением растворов смол, так и предварительной сополимеризацией при 120 °С расплавленной НС с эпоксидными смолами. ФФС выступают в качестве отвердителей эпоксидных смол при 160—180 °С. Совмещенные продукты отличаются повышенной кислото- и щелочестойкостью. Их применяют в качестве клеев, заливочных материалов, связующего для изготовления стеклопластиков, покрытий и пенопластов.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕСС-ПОРОШКОВ

Новолачные и резольные пресс-порошки должны обладать определенными технологическими свойствами, обеспечивающими получение высококачественных пресс-изделий. В зависимости от марок порошка, определяемых составом компонентов и режимом изготовления, их удельный объем находится в пределах 2200—2800 м³/кг (наполнитель — древесная мука) и 1100—1350 м³/кг (минеральный наполнитель). Хорошая таблетируемость порошка обеспечивает получение таблеток одинаковых по массе и плотности. В зависимости от марки пресс-порошка его текучесть изменяется от 35 до 200. Высокотекучие пресс-порошки пригодны для изготовления изделий простой конфигурации и небольших размеров. Усадка составляет 0,4—1%.

Изделия из пресс-порошка получают прессованием в металлических формах при температурах 160—200 °С и давлении 20—50 МПа. В зависимости от марки пресс-порошка изменяется не только температура прессования, но и длительность отверждения — время выдержки в пресс-форме. Обычно оно составляет 20—45 с на 1 мм толщины изделия для быстро прессующихся порошков, предварительно нагретых токами высокой частоты, и 50—150 с — для медленно прессующихся резольных порошков, в том числе приготовленных на основе фенолоанилиноформальдегидных смол.

Новолачные пресс-порошки прессуются быстрее, чем резольные. Предварительный подогрев пресс-порошков при 120—160 °С позволяет снизить длительность прессования.

Новолачные и резольные пресс-порошки термомеханической обработкой превращают в пресс-материалы (фенопласты). Все многочисленные типы пресс-порошков можно свести в группы: пресс-порошки и литьевые порошки общетехнического назначения, электроизоляционные, высокочастотные, химически-, жаро- и влагостойкие, ударопрочные.

Пресс-порошки общетехнического назначения получают на основе НС, древесной муки, уротропина, красителя и смазывающих веществ. Они выпускаются черного, коричневого и красного цветов и предназначены для изготовления методом прессования ненагруженных армированных и неармированных деталей и изделий широкого потребления, эксплуатирующихся в атмосферных условиях, деталей электро- и радиоаппаратуры (рукоятки, штепсели, розетки, вилки, патроны, выключатели и др.).

Литьевые порошки составляют группу литьевых реактопластов, перерабатываемых литьем под давлением на реактопластавтоматах и специализированных литьевых машинах. Они содержат специальные добавки, позволяющие композиции длительное время находиться в вязкотекучем состоянии при 90—130 °С и быстро отверждаться при 160—170 °С.

Электроизоляционные пресс-порошки черного или коричневого цвета получают на основе РС, древесной муки, уротропина, красителя и смазывающих веществ. Они предназначены для изготовления армированных и неармированных деталей электротехнического назначения, которые эксплуатируются в среде бензина и трансформаторного масла, цоколей радиоламп.

Ниже приведены физико-механические свойства пресс-материалов общетехнического и электротехнического назначения, наполнителями в которых служат древесная мука (I) и минеральные наполнители (II):

	I	II
Плотность, кг/м³	1400	1700—1850
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	300	280
изгибе	600	450
сжатии	500—1500	1000
Относительное удлинение при разрыве, %	0,3—0,7	0,6
Ударная вязкость, кДж/м²	5	3
Твердость по Бринеллю, МПа	300—400	300—500
Водопоглощение, %	0,2—0,6	0,07—0,3
Маслостойкость, %	0,03	0,03
Бензостойкость, %	0,05	0,05
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не менее	125	140
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	6—9	7—10
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,07—0,1	0,02—0,03
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{11}$
объемное, Ом·м	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{9}$
Электрическая прочность, МВ/м	11	13

Высокочастотные пресс-порошки получают как на основе НС, модифицированных полиамидами, так и на основе РС. Наполнителями служат молотая слюда, кварцевая мука, плавиковый шпат, каолин или смеси минеральных наполнителей с древесной мукой.

Высокочастотные пресс-порошки применяют для изготовления ненагруженных и слабоармированных радиотехнических изделий, деталей электрической автоматики, работающих в условиях повышенной влажности, а также деталей повышенного класса точности.

Жаростойкие пресс-порошки получают из НС, минерального наполнителя (асбест, слюда), отвердителя (уротропин) и смазывающего вещества. Они используются для изготовления радиодеталей, электроустановочных изделий (патроны, выключатели) и характеризуются более высокой рабочей температурой и тропикоустойчивостью.

Химически- и влагостойкие пресс-порошки получают на основе НС, модифицированных поливинилхлоридом, или резольных фенолоанилиноформальдегидных смол. Наполнителями служат древесная мука, пропитанная феноло спиртами, каолин, измельченный кокс, рубленая стеклонить; отвердителем — уротропин. Из них изготовляют изделия и детали, стойкие к воде, кислым и щелочным средам (пробки и крышки аккумуляторных баков, детали стиральных машин и машин для производства искусственного волокна и др.).

Ударопрочные пресс-порошки — композиции черного цвета на основе НС, модифицированных акрилонитрил-бутадиеновыми каучуками, с органическими и минеральными наполнителями. Их используют для изготовления деталей, обладающих повышенной стойкостью к ударным нагрузкам, и высокоармированных изделий сложной конфигурации.

Физико-механические свойства новолачных и резольных пресс-материалов очень близки. Они изменяются с природой наполнителя и несколько лучше на древесной муке. Резольные пресс-материалы, особенно приготовленные на основе фенолоанилиноформальдегидных смол, по сравнению с новолачными обладают лучшими диэлектрическими свойствами. Такие наполнители, как слюда и кварц, улучшают электроизоляционные свойства. Теплостойкость изделий возрастает с увеличением содержания минерального наполнителя по сравнению с органическим.

Фенолоальдегидные пресс-материалы отличаются стойкостью к действию органических растворителей, кислот и слабых щелочей, но разрушаются сильными щелочами. Недостатками этих пресс-материалов являются хрупкость и зависимость диэлектрических свойств от температуры и частоты тока. Как правило, фенолоальдегидные пресс-материалы мало пригодны для изготовления изделий, несущих динамические нагрузки.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕСС-МАТЕРИАЛОВ С ВОЛОКНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Пресс-материалы с волокнистым наполнителем отличаются более высокими физико-механическими показателями, чем пресс-порошки (табл. XI.2), и наличием специфических свойств, определяемых типом наполнителя.

ТАБЛИЦА XI. 2

Физико-механические свойства пресс-материалов с волокнистым наполнителем

Свойства	Волокнит	Асбоволокнит	Фаолит	Стекловолокнит	
				с рубленым волокном	с ориентированным непрерывным волокном
Плотность, кг/м³	1350—1450	1950	1500—1600	1700—1850	1700—1900
Разрушающее напряжение, МПа					
при растяжении	45	80—100	15—38	80	500
изгибе	80—90	85—90	26—60	120	250
сжатии	120—145	80	58—90	130	130
Ударная вязкость, кДж/м²	9—15	20—25	2—6	45—120	150
Твердость по Бринеллю, МПа	250—270	300	200—300	—	400—450
Коэффициент трения	—	0,38—0,40	—	—	—
Водопоглощение, %	0,2—0,3	0,2—0,7	1,4—1,8	0,2	0,2
Теплостойкость по Мартенсу, °С	140	200	100—120	280	280
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	8—9	9—10	—	6—7	8—10
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,08—0,09	0,08—0,1	—	0,04—0,05	0,05—0,12
Удельное электрическое сопротивление					
поверхностное, Ом	10^{10}	10^{10}	—	$2 \cdot 10^{12}$	10^{12}
объемное, Ом·м	10^{8}	10^{8}	—	10^{10}	10^{10}
Электрическая прочность, МВ/м	4,0—6,0	1,7—2,0	—	14—16	13

Волокнит выпускают неокрашенным в виде пучков светло-коричневого волокна и окрашенным в черный цвет. Вследствие большого удельного объема волокнит предварительно таблетируют на холоду или при 60—70 °С. Из таблеток получают изделия заданной формы прессованием при повышенных температурах и давлении. Волокнит применяют для изготовления конструкционных деталей в машиностроении (детали ткацких станков, маховики, панели, направляющие втулки, подшипники, буксы), электротехнических деталей (коллекторов, контактных панелей) и других изделий.

Асбоволокнит отличается от волокнита более высокой теплостойкостью и фрикционными свойствами. Выпускается он нескольких марок и предназначается для изготовления электроизоляционных деталей, к которым предъявляют повышенные требования в отношении механической прочности и теплостойкости (коллекторы, контактные панели), и тормозных (фрикционных) изделий, которые одновременно с высоким коэффициентом трения должны

обладать высокой механической прочностью и теплостойкостью (тормозные колодки для экскаваторов, диски сцепления мотоциклов и др.).

Фаолит — кислотостойкий материал. Он стоек к соляной кислоте всех концентраций, серной кислоте низких и средних концентраций, органическим кислотам, растворителям. По стойкости к действию разбавленных кислот он превосходит хромоникелевые и хромоникельмолибденовые стали, кислотоупорную керамику, которой он легче и прочнее. Фаолит мало чувствителен к резким колебаниям температуры. По теплостойкости фаолит превосходит винипласт и резины. Фаолитовые изделия легко ремонтируются с помощью фаолитовой замазки как при нагревании, так и на холоду. Существенными недостатками фаолита являются хрупкость, проявляющаяся при ударных нагрузках, и плохая стойкость к действию щелочей, азотной и хромовой кислот, брома, спирта, ацетона и пиридина. Фаолит широко применяется для изготовления кислотостойкой аппаратуры и оборудования в химической промышленности (адсорбционных колонн, эжекторов, электролитических ванн, теплообменников, нутч-фильтров, кристаллизаторов, оросительных холодильников, шиберов, труб, тройников, вентилей, деталей насосов и вентиляторов).

Стеклянное волокно придает пресс-материалу повышенные физико-механические свойства, зависящие от размеров стеклянного волокна, его толщины, предварительной обработки и технологии изготовления пресс-материала. Стекловолокнит обладает лучшими электроизоляционными и механическими свойствами и более высокой водостойкостью, чем волокнит и асбоволокнит. Стекловолокнит получают как на основе ФФС, модифицированной ПВБ, так и на эпоксифенолоформальдегидном связующем. В зависимости от марки стекловолокнита и назначения изделий содержание смолы на стеклянном волокне составляет 25—45% (масс.).

Основное назначение стекловолокнита — изготовление конструкционных и электротехнических изделий повышенной прочности, пригодных для работы при температурах от —196 до +200 °С, в условиях тропического климата, при повышенной влажности, в кислых и щелочных средах, при ионизирующем облучении.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕСС-МАТЕРИАЛОВ С ЛИСТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Слоистые пластики широко примсняются в качестве конструкционных, поделочных, электротехнических, отделочных, фрикционных и антифрикционных материалов. Свойства слоистых пластиков зависят от вида и количества связующего, типа листового наполнителя и технологии его изготовления, а поэтому изменяются в широких пределах. Поскольку для их изготовления применяются термореактивные смолы, то полученные материалы обладают неплавкостью и нерастворимостью.

При температурах, превышающих температуру стеклования смол, наблюдается появление некоторой гибкости и пластичности слоистых пластиков, а при более высоких температурах (200—300 °С) происходит разложение органического наполнителя (бумаги, ткани, шпона) или смолы, сопровождающееся разрушением материала (обугливанием, вспучиванием, расслоением).

Слоистые пластики имеют более высокие физико-механические свойства (табл. XI. 3), чем пресс-материалы с волокнистым наполнителем (см. табл. XI. 2).

ТАБЛИЦА XI. 3

Физико-механические свойства слоистых пластиков

Свойства	Гетинакс	Текстолит	Стеклотекстолит	Асботекстолит	ДСП
Плотность, кг/м³	1350—1450	1300—1400	1600—1900	1600—1700	1230—1300
Разрушающее напряжение МПа					
при растяжении	60—80	50—100	220—360	—	110—260
изгибе	60—100	110—150	70—250	85—110	150—280
сжатии	139—250	120—150	90—170	—	120—180
Ударная вязкость, кДж/м²	8—15	25—35	50—100	25—35	25—80
Твердость по Бринеллю, МПа	250—350	250—350	300—450	280—450	200—250
Водопоглощение, %	0,5—0,7	0,8—2,0	0,8—3,0	1,0—2,0	1,0—3,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	150—160	130—140	185—250	250	140
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	7—8	7—8	5,3—5,9	—	8,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,038—0,15	0,04—0,07	0,03—0,20	—	0,10
Удельное электрическое сопротивление					
поверхностное, Ом	$1\cdot10^{10}$—$1\cdot10^{11}$	$1\cdot10^{10}$—$1\cdot10^{11}$	$1\cdot10^{11}$—$1\cdot10^{13}$	—	10^{11}
объемное, Ом·м	$1\cdot10^{8}$—$1\cdot10^{10}$	$1\cdot10^{7}$—$1\cdot10^{9}$	$5\cdot10^{8}$—$1\cdot10^{11}$	—	10^{9}
Электрическая прочность, МВ/м	15—25	5—10	10—25	—	—

Основное назначение гетинакса — электроизоляционные изделия (панели, колодки зажимов, изолирующие шайбы, прокладки, крышки и т. п.). Особенно большое значение имеет гетинакс фольгированный — листовой пластик, облицованный с одной или с двух сторон медной электролитической фольгой. Он применяется в производстве печатных схем для радиоприемников и телевизоров, в конструкциях переключателей, сопротивлений и для других устройств радиоэлектроники (синхронно-следящие системы, сервомеханизмы, программные и счетно-решающие устройства и т. п.).

Гетинакс нестоек к сильным кислотам и особенно к щелочам, но хорошо противостоит действию жиров и минеральных масел. Он хорошо поддается мёханической обработке (сверлению, фрезерованию, распиловке) и штампованию.

Электроизоляционные свойства гетинакса (см. табл. XI. 3) сильно зависят от влажности и температуры окружающей среды.

Во избежание значительного снижения электрического сопротивления в условиях влажной атмосферы детали из него после механической обработки лакируют. Из намотанных изделий готовят высоковольтные изоляционные материалы (каркасы катушек, проходные изоляторы, изоляционные втулки, изоляцию между обмотками и т. п.). Трубы применяют в электротехнике и в химической промышленности для транспортировки нефти, воды и газа. Готовые трубы имеют диаметр до 1000 мм и длину не менее 2000 мм.

Текстолит выпускается в виде листов толщиной от 0,2 до 100 мм размером 1000 × 1500 мм.

Свойства текстолита зависят от типа применяемой ткани. Текстолит на основе тяжелой ткани имеет бо́льшую ударную вязкость, чем на основе легких тканей, но по остальным показателям он уступает последним. Текстолит характеризуется более высокими значениями разрушающего напряжения при сжатии и изгибе и ударной вязкости, а также лучшим сопротивлением раскалыванию, чем гетинакс. Но водостойкость и электроизоляционные свойства текстолитов ниже (см. табл. XI. 3). Разрушающее напряжение при сжатии и изгибе значительно выше в направлении, перпендикулярном слоям.

Благодаря высоким физико-механическим свойствам, а также бензо-, масло- и в некоторой степени водостойкости текстолит применяется в машиностроении для изготовления прокладочных шайб, вкладышей подшипников, шкивов, бесшумных шестерен и зубчатых колес для распределительных механизмов авиационных и автомобильных двигателей, редукторов, коробок скоростей некоторых станков и в электротехнике для изготовления электроизоляционных деталей, панелей, деталей радиоаппаратуры и т. п.

Стеклотекстолит применяют в качестве конструкционного (марки КАСТ), электроизоляционного (СТ) и поделочного материала в самолето-, машино- и судостроении, электро- и радиотехнике и в других отраслях промышленности. Стеклотекстолит обладает более высокой теплостойкостью и прочностью, чем слоистые пластики на основе бумаги и ткани. В ряде областей применения стеклотекстолиты конкурируют с металлами.

Асботекстолит отличается от других слоистых пластиков повышенной теплостойкостью и хорошими фрикционными свойствами, вследствие чего он применяется для изготовления тормозных устройств, деталей механизмов сцепления, различных прокладок, деталей турбогенераторов, панелей низких напряжений и т. п.

Древеснослоистые пластики марок А, Б, В выпускают в виде плит размером до 5600 × 1200 × 60 мм. Плиты марки ДСП-Г изготовляются в виде восьмигранников с диаметром вписанной окружности 600, 800 или 1000 мм.

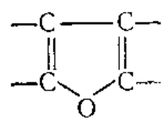
ДСП-А применяется в тех случаях, когда необходима максимальная прочность в одном направлении. Из него изготовляют винты, втулки, вкладыши подшипников. ДСП-Б используют в качестве конструкционного и антифрикционного материала в машино-, самолето- и судостроении. ДСП-В имеет одинаково высокую прочность в перпендикулярных направлениях. Применяют этот пластик в конструкциях, требующих значительной прочности при сжатии и скалывании как вдоль, так и поперек волокон. ДСП-Г обладает большой равномерностью в распределении механических свойств материала по окружности и применяется для изготовления шестерен, фрикционных шкивов и втулок небольшого диаметра. Другие ДСП, пропитанные минеральным маслом, находят применение в качестве антифрикционных материалов для изготовления деталей машин в текстильной промышленности и в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов для изготовления деталей аппаратуры высокого напряжения (электрических машин, силовых трансформаторов, ртутных выпрямителей и др.).

Высокая механическая прочность и легкость обработки позволяют применять ДСП для изготовления корпусов насосов, деталей разборных домов, внутренних и внешних облицовочных материалов, лодок и малых судов, деталей автомобилей и самолетов, железнодорожных вагонов и т. п.

Глава XII

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ФУРАНОВЫХ СМОЛ

Фурановые смолы (полимеры) получают в технике из производных ряда фурана — фурфурола, фурфурилового спирта и фурфурилиденацетона. В зависимости от исходного сырья они делятся на фурфурольные, фуриловые и фурфурилиденацетоновые смолы. Все они содержат гетероциклическое фурановое кольцо:



После отверждения (перехода в неплавкое и нерастворимое состояние) фурановые смолы обладают хорошей химической стойкостью, высокой теплостойкостью (до 300 °С) и удовлетворительными механическими и диэлектрическими свойствами. Для уменьшения усадки (увеличение плотности происходит от 1100—1200 до 1400—1500 кг/м³), приводящей к растрескиванию материала и ухудшению адгезии, в фурановые смолы обычно вводят волокнистые и порошкообразные наполнители (асбест, стеклянное волокно, графит, песок и др.).

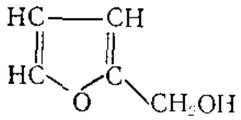
В настоящее время производство фурановых смол невелико. Они применяются там, где требуется повышенная химическая стойкость или теплостойкость (пресс-материалы, пластобетоны, замазки, футеровочные материалы и др.).

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФУРАНОВЫХ СМОЛ

В производстве фурановых смол применяют фурфурол, фурфуриловый спирт и ацетон. Их свойства приведены на стр. 217.

Фурфурол — см. стр. 171.

Фурфуриловый спирт — бесцветная жидкость, хорошо растворяется в воде, спиртах и других растворителях:

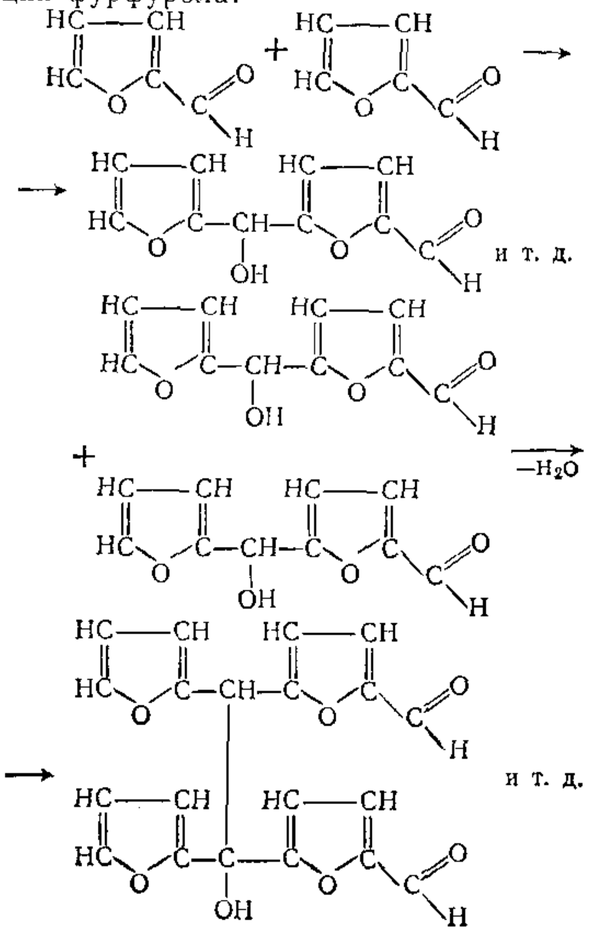


Получают его каталитическим гидрированием фурфурола.

Ацетон $CH_3—CO—CH_3$ — бесцветная жидкость, хорошо растворяется в воде, спиртах и других растворителях. Получают его окислением или дегидрированием изопропилового спирта или одновременно с фенолом кумол-гидропероксидным способом.

ПРОИЗВОДСТВО СМОЛ И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА

Фурфурол в присутствии минеральных кислот (серной, соляной), сульфокислот (бензол- или толуолсульфокислоты), галогенидов металлов и других кислых катализаторов постепенно превращается в неплавкий и нерастворимый полимер черного цвета сложного строения. Возможны следующие первоначальные реакции поликонденсации фурфурола:



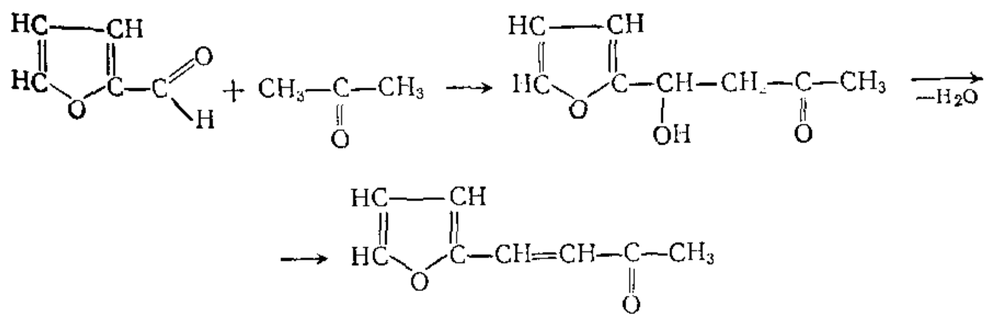
При высоких температурах возможны реакции полимеризации по двойным связям. Плавкие и растворимые начальные продукты поликонденсации получают нагреванием фурфурола *при* 120—140 °С в присутствии уротропина (олигомер ФГ-1) и фурфурамида (олигомер ФФ-1) или других азотсодержащих соединений.

Производство олигомеров осуществляют по схеме приготовления фенолоформальдегидных смол. В реактор загружают фурфурол и азотсодержащие соединения (7—30% от массы фурфурола) и нагревают с включенным обратным холодильником при 120—140 °С в течение 8—12 ч. Когда содержание фурфурола в реакционной смеси перестанет снижаться, отгоняют летучие продукты при 160—180 °С, массу охлаждают и получают олигомеры темно-коричневого цвета с температурой каплепадения по Уббелоде 70—115 °С и молекулярной массой 500—1200. Олигомеры отверждаются при 190—250 °С как без катализатора, так и при введении сульфокислот.

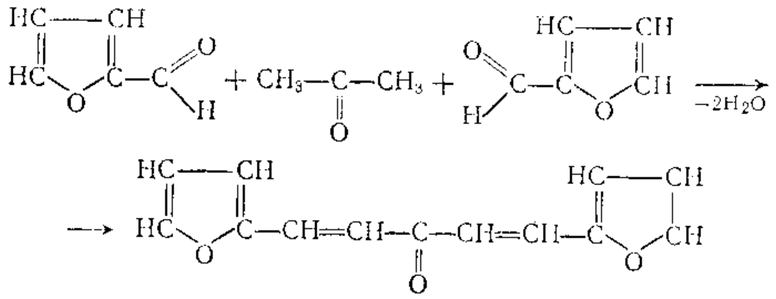
На основе олигомеров готовят пресс-материалы путем смешения с наполнителем (каолином, белой сажей и др.), смазкой и катализатором, вальцевания при 80—120 °С и измельчения. Для снижения хрупкости в них добавляют акрилонитрил-бутадиеновый каучук СКН-18, СКН-26 или СКН-40 в количестве до 20% от массы олигомера. При этом ударная вязкость возрастает до 10—12 кДж/м². *Отличительной* особенностью пресс-материалов является сохранение удовлетворительных физико-механических и диэлектрических свойств *при высоких* температурах (до 250 °С).

ПРОИЗВОДСТВО СМОЛ И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА И АЦЕТОНА

Фурфурол вступает в реакцию поликонденсации с кетонами (легче всего с ацетоном). Первоначальными продуктами реакции являются моно- и дифурфурилиденацетоны:



монофурфурилиденацетон



дифурфурилиденацетон

Фурфурилиденацетон — кристаллический порошок желтого цвета, темнеющий при хранении, плавится при 34—37 °С, растворяется в ацетоне, бензоле, толуоле, этилацетате и не растворяется в воде.

Дифурфурилиденацетон — желтый или оранжевый порошок с температурой плавления 50—55 °С, растворяется в ацетоне.

Смеси моно- и дифурфурилиденацетонов, взятых в различном соотношении, носят название мономеров ФА и ФАМ. Технический дифурфурилиденацетон называется мономером ДИФА. Ниже приведены свойства мономеров на основе фурфурола и ацетона:

	ФА	ФАМ	ДИФА
Плотность, при 20 °С, кг/м³	1090—1170	1120—1170	1210—1260
Вязкость при 20 °С по ВЗ-4, с	15	15	—
Температура плавления, °С	—	—	50—55
pH водной вытяжки	4	3,5	7,0—8,0
Содержание, %:			
сухого остатка	75	80	100
монофурфурилиденацетона	45	50	—
дифурфурилиденацетона	30	30	100
свободного фурфурола	2,0	2,0	—
влаги	1,5	1,5	—

При нагревании мономера ФА или ДИФА до 180—200 °С или в присутствии бензол-, толуолсульфокислоты и других сильных кислот уже при 50—70 °С происходит образование неплавких и нерастворимых полимеров. На первой стадии образуются растворимые олигомеры с молекулярной массой 520—1350 (в результате как поликонденсации по карбонильным и по метильным группам, так и полимеризации по двойным связям в боковой цепи). На второй стадии полимеризация продолжается и наступает потеря растворимости при сохранении способности к набуханию. В третьей стадии полимеры полностью отверждаются и теряют плавкость. Процесс производства мономера ФА из фурфурола и ацетона в щелочной среде состоит из следующих стадий: нагревание исходных компонентов, отделение воды и сушка фурфурилиденацетона. Применяется то же оборудование, что и в производстве ФФС (см. рис. XI.1). В реактор загружают свежерегнанный фурфурол и ацетон, взятые в эквимольном соотношении. Смесь перемешивают и при включенном обратном холодильнике вводят 20%-ный раствор едкого натра. Теплоту реакции отводят через рубашку реактора, поддерживая температуру смеси 47—

55 °С. После окончания основной стадии реакции смесь нагревают до 86—95 °С и выдерживают при этой температуре 6 ч. Затем продукт реакции охлаждают до 20—25 °С и нейтрализуют 30%-ным раствором серной кислоты. После отстаивания реакционной смеси в течение 1—3 ч отделяют воду мономер ФА; высушивают путем отгонки остатка воды, охлаждают и сливают в тару.

Из мономеров получают олигомеры: олигомер ФА — дополнительным нагреванием мономера ФА при 180—190 °С в течение 6—8 ч (или на холоду в присутствии ортофосфорной кислоты) до получения твердого темно-коричневого порошка, растворимого в ацетоне, и олигомер ДИФА — полимеризацией кристаллического мономера ДИФА. Олигомер ФА (молекулярная масса 430—470) имеет плотность 1200—1300 кг/м³ и температуру каплепадения по Уббелоде 100—115 °С, олигомер ДИФА характеризуется температурой плавления 80—100 °С и временем полимеризации на плитке при 200 °С в присутствии 2% бензолсульфокислоты 54—180 с.

Мономеры и олигомеры, полученные из фурфурола и ацетона, широко применяются как самостоятельно в качестве связующих при изготовлении пресс-материалов, пластобетонов, антикоррозионных мастик и замазок для футеровочных работ, так и в модифицированном виде (новолачными ФФС, эпоксидными смолами и др.). Ниже представлены свойства пресс-материалов на основе мономера ФА с различными наполнителями:

	Асбест	Графит	Стекловолокно
Плотность, кг/м³	1600—1650	1550—1580	1600—1730
Разрушающее напряжение, МПа			
при изгибе	87—120	—	150—170
при сжатии	28—40	29—35	134—178
Ударная вязкость, кДж/м²	9—10	1,5—2,0	80—140
Водопоглощение, %	0,1	0,1	0,06
Теплостойкость по Мартенсу, °С	280—290	280—290	300—320

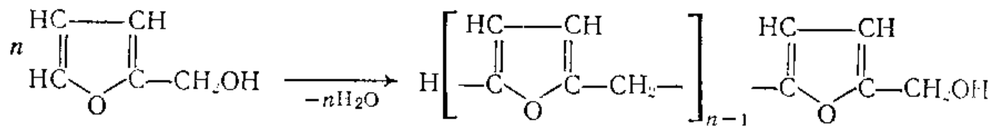
Пресс-материалы обладают высокой химической стойкостью к кислым и щелочным средам, тепло- и водостойкостью. Интересно использование мономера ФА в качестве огнезащитного покрытия для древесины, придающего ей гидрофобность и защищающего от гниения и в качестве связующего в производстве негорючих древесно-стружечных плит.

Введение в мономер ФА минеральных наполнителей разной дисперсности в количестве 70—90% и катализатора отверждения (10—20% от мономера) приводит к получению материалов, отверждаемых на холоду, имеющих черный цвет и обладающих монолитностью, высокой химической и механической прочностью. Их называют пластобетонами и применяют как химически и водостойкие материалы в гидротехнических и подземных сооружениях, для изготовления электролитических ванн и др. Получают пластобетоны подобно цементному бетону в бетономешалках. Их прочностные свойства превышают свойства бетона: при растяжении в 8—10 раз, при сжатии в 3—4 раза и при изгибе в 8—10 раз.

На основе мономера ФА и мелкодисперсного наполнителя готовят замазки: фаизол (наполнитель песок) и ферганит (наполнитель андезитовая мука с добавкой 3—10% углеграфитового порошка). Отвердителем служит бензолсульфокислота, добавляемая в количестве 25% к мономеру ФА. Все компоненты (без кислоты) перемешивают до получения однородной смеси, затем вводят кислоту, выгружают из смесителя и сразу же используют по назначению до начала отверждения.

ПРОИЗВОДСТВО СМОЛ И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

Фуриловые олигомеры получают поликонденсацией фурфурилового спирта:



Реакция получения олигомеров протекает в присутствии минеральных и сильных органических кислот, кислых солей и галогенидов металлов. Они представляют собой вязкие жидкости от янтарного до темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, спирте, бензоле. Вязкость их возрастает по мере протекания реакции, но она не изменяется при pH 5—8. Отверждение олигомеров связывают с частичным раскрытием двойных связей фурановых циклов.

Производство термореактивного олигомера (например ФЛ-2) из фурфурилового спирта в присутствии воды и малеинового ангидрида состоит из стадий поликонденсации, нейтрализации и сушки. В реактор загружают 91 ч. (масс.) фурфурилового спирта, 9 ч. (масс.) воды и 0,30—0,36 ч. (масс.) малеинового ангидрида, растворенного в 1,5 л горячей воды. При pH реакционной смеси 1,5—3,5 нагревают реактор до 70—72 °С. Температура смеси повышается до 100 °С за счет тепла реакции. При включенном обратном холодильнике процесс ведут до получения олигомеров заданной вязкости. Смесь нейтрализуют до 50—60 °С 50%-ным раствором едкого натра и сушат в вакууме 80—87 кПа и температуре 95—100 °С.

Охлажденная смола непрозрачна и имеет темно-коричневый цвет. Она отверждается при 120—140 °С в присутствии сильных органических кислот (малеиновой, фумаровой, щавелевой и др.) и при 20—25 °С в присутствии сульфокислот, хлористоводородной соли анилина и других катализаторов.

Фуриловые олигомеры применяют в качестве связующих при изготовлении слоистых пластиков, клеев, замазок и угленаполненных изделий.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФУРАНОВЫХ СМОЛ

Используемые в производстве фурановых смол — фурфурол, фурфуриловый спирт и ацетон являются токсичными веществами, особенно фурфурол, который раздражает слизистые оболочки, возбуждает нервную систему и при длительном вдыхании вызывает общие нервные расстройства. Наиболее пожароопасным и взрывоопасным среди них является ацетон:

	Фурфурол	Фурфуриловый спирт	Ацетон
Молекулярная масса	96,09	98,11	58,08
Плотность при 20°, кг/м³	1159,4	1128,2	790,8
Температура, °С			
плавления (замерзания)	—36,5	—14,6	—95,3
кипения	162,0	171,0	56,2
вспышки	61	74	—18
воспламенения	72	117	6
самовоспламенения	260	400	465
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % (об.)	1,8—3,4 (75 °С)	0,95—14,2	2,55—12,80
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	10	200	200

Фурановые смолы в неотвержденном состоянии — вязкие жидкости или твердые вещества — при попадании на кожу могут вызвать дерматиты. В отвержденном состоянии это инертные вещества, но их не применяют для изготовления изделий, соприкасающихся с кожей человека.

Работа с фурфуролом, фуриловым спиртом и ацетоном производится только в хорошо вентилируемых помещениях при обязательном использовании защитных средств (очки, резиновые перчатки, противогазы). При попадании на кожу пораженный участок промывают струей воды. Смолы снимаются марлевым или ватным тампоном, смоченным спиртом, после чего промывают водой с мылом и смазывают вазелином. Лучше всего перед работой на руки наносить защитные кремы типа «Силиконовый» и др.

Для тушения горящих мономеров и смол следует применять только распыленную воду, воздушно-механическую пену, химическую пену.

Глава XIII

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ИОНИТОВ

Синтетические иониты (ионообменные смолы) в настоящее время нашли широкое применение для очистки технологической воды, сточных вод и гальванических растворов, выделения металлов, очистки различных веществ и т. п. Мировое их производство в 1975 г. составило около 200 тыс. т. Для ионитов характерен

широкий ассортимент и многообразие способов изготовления реакциями полимеризации, поликонденсации, сульфирования, хлорметилирования, аминирования и др. Они выпускаются в виде порошков, гранул, пленок, волокон и тканей.

Иониты — твердые высокомолекулярные вещества, содержащие активные (ионогенные) группы и способные в растворе вступать в химические реакции ионного обмена. Ионный обмен в случае применения нерастворимых в воде и органических растворителях ионитов следует рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, а иониты — как нерастворимые полиэлектролиты (в отличие от растворимых полиэлектролитов).

Все иониты в зависимости от типа ионогенной группы делят на две группы: катионообменные и анионообменные. Катионообменные смолы (катиониты) содержат кислотные группы (карбоксильные, сульфокислые, фосфиновокислые и др.) и способны как поглощать из растворов положительно заряженные ионы (катионы), так и обменивать их в эквивалентных количествах на другие катионы. Анионообменные смолы содержат основные группы (первичные, вторичные и третичные аминогруппы, четвертичные аммониевые, третичные сульфониевые) и способны как поглощать из растворов отрицательно заряженные ионы (анионы), так и обменивать их в эквивалентных количествах на другие анионы.

Кроме катионитов, проявляющих свойства кислот, и анионитов, проявляющих свойства оснований, известны специфические иониты: амфотерные (полиамфолиты), содержащие одновременно кислотные и основные группы, комплексообразующие, обладающие способностью к селективному поглощению ионов, и окислительно-восстановительные, способные к обратимому окислению или восстановлению.

Иониты с однотипными ионогенными группами называют монофункциональными, а с разнотипными ионогенными группами — полифункциональными.

Синтетические иониты в промышленности получают тремя основными способами: сополимеризацией ненасыщенных соединений, содержащих ионогенные группы, поликонденсацией полифункциональных соединений, содержащих ионогенные группы, и полимераналогичными превращениями в цепях макромолекул. Каждый из этих способов позволяет получить разнообразные иониты. Второй способ, в отличие от первого, применяется более широко вследствие большого ассортимента исходных низкомолекулярных продуктов (фенолов, аминов, амидов, альдегидов и др.). Третий способ является наиболее важным, так как позволяет на одном и том же полимере получить разные типы ионитов благодаря многообразию химических реакций, которые можно провести без особых трудностей. Недостатки этого способа (многостадийность и трудоемкость операций, токсичность реагентов, невозможность в большинстве случаев проведения реакции на 100% и др.), хотя и являются существенными, но не препятствуют изготовлению технически ценных ионитов.

В последние годы большое значение приобретают комплексообразующие (селективные) иониты для разделения металлов и пленочные иониты (ионитовые мембраны) для опреснения воды, разделения газов и других назначений.

Структура потребления ионитов характеризуется следующими данными, (%):

Водоочистка	45
Гидрометаллургия	10
Химическая и нефтехимическая промышленность	15
Пищевая промышленность	6
Медицина	5
Прочие назначения	19

ПРОИЗВОДСТВО ИОНИТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ТИПА

Катиониты. Получение катионитов, содержащих сульфо- и карбоксильные группы, непосредственно сополимеризацией водорастворимых мономеров не нашло применения в промышленности из-за малой доступности мономеров (например, винилсульфокислоты) и трудностей в проведении процесса (сшивающий агент дивинилбензол не растворяется в воде). Сильнокислотные и слабокислотные катиониты получают на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) полимераналогичными превращениями, слабокислотные иониты представляют собой сополимеры акриловой и метакриловой кислот с ДВБ.

Сильнокислотные и слабокислотные катиониты чаще всего получают на основе сополимеров стирола с 8—20% ДВБ. Технологический процесс производства таких сополимеров состоит из следующих стадий: подготовка мономерной фазы, подготовка водной фазы, суспензионная сополимеризация стирола и ДВБ, выделение и очистка гранул сополимера (см. рис. II.4). По одной из рецептур готовят смесь стирола и ДВБ, содержащую 8% ДВБ, и растворяют в ней инициатор радикального типа (перекись бензоила, перекись лауроила и др.). Технический ДВБ представляет собой 40%-ную смесь изомерных дивинилбензолов в этилвинилбензоле, водная фаза — 0,5—1%-ный раствор в воде суспендирующего агента (ПВС, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и др.). Соотношение мономерной и водной фаз поддерживается в пределах 1 : 2 — 1 : 3. После смешения компонентов температуру поднимают до 60 °С, а затем при непрерывном перемешивании смеси в течение 6—9 ч — до 80—90 °С. После завершения реакции гранулы сополимера фильтрованием отделяют от воды, промывают теплой водой и сушат при 60 °С в течение 5 ч.

Если в процессе сополимеризации к смеси мономеров добавляется до 10% легколетучего изооктана или четыреххлористого углерода, то получают гранулы, обладающие макропористой структурой. Они пригодны для изготовления макропористых ионитов с повышенной осмотической стабильностью и улучшенными кинетическими характеристиками.

Наибольшее применение для приготовления слабокислотных ионитов нашли сополимеры метилметакрилата (ММА) и метилакрилата с 8—10% ДВБ. Технологический процесс их производства (рис. XIII. 1) состоит из тех же стадий, что и производство сополимеров стирола с ДВБ.

В смесителе *1* в атмосфере азота готовят мономерную фазу — смесь ММА, ДВБ, перекиси бензоила, растворенной в небольшом количестве ДВБ, и изооктана. В реакторе *2* готовят водную фа-

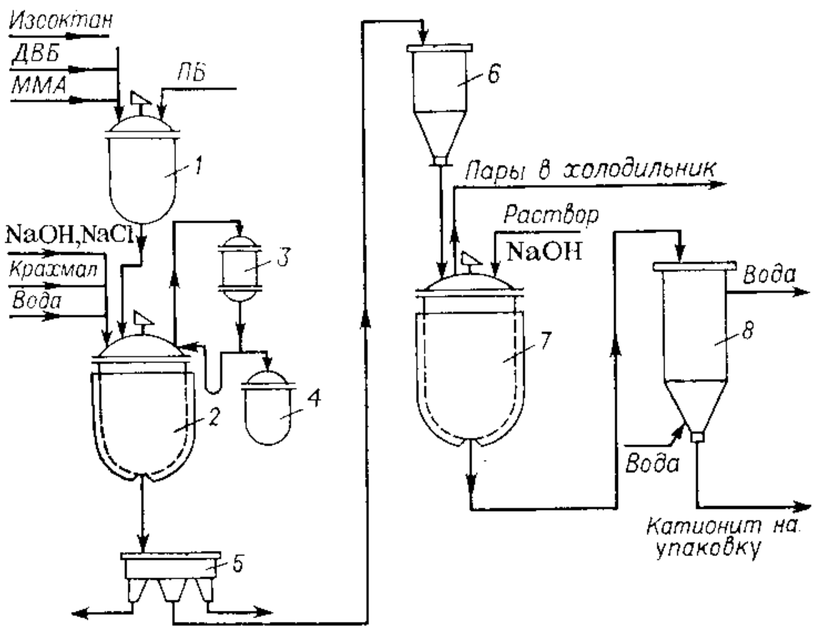


Рис. XIII. 1. Схема производства макропористого слабокислотного катионита на основе сополимера метилметакрилата и дивинилбензола:

1 — смеситель; *2* — реактор; *3* — холодильник; *4* — приемник; *5* — роторное сито; *6* — бункер; *7* — омылитель; *8* — колонна для промывки катионита.

зу — раствор суспендирующего вещества (например, крахмала) в воде по рецептуре, ч. (масс.):

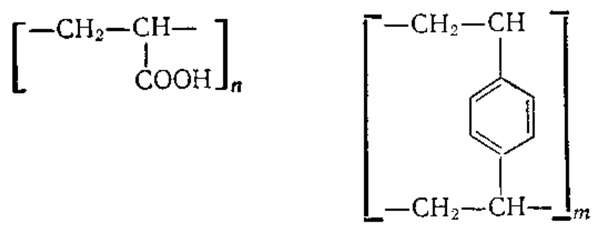
Вода деминерализованная	100
Крахмал картофельный	1,8—2,0
Гидроокись натрия	0,2
Хлорид натрия	1,0

В водную фазу, нагретую в реакторе *2* до 50—60 °С, при перемешивании сливают мономерную фазу (соотношение фаз 3 : 1) и получают эмульсию мономеров в воде. При температуре 50—60 °С в каплях начинается сополимеризация ММА с ДВБ. Процесс проводят при постепенном повышении температуры от 60 до 95 °С в течение 10—12 ч. Постепенное повышение температуры предотвращает слипание образующихся гранул сополимера и задерживает преждевременное улетучивание изооктана. При 95—100 °С отгоняют изооктан, охлаждают его в холодильнике *3* и собирают в приемник *4*. После отделения воды его возвращают

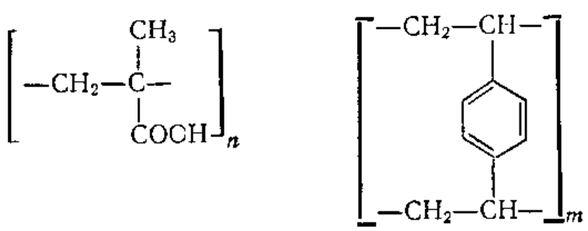
в цикл. Суспензию охлаждают до 60 °С, отделяют воду, а гранулы разделяют по размерам на роторном сите *5* и подают в бункер *6*.

Омыление сополимеров ММА и ДВБ проводят в омылителе *7* 25%-ным раствором едкого натра при 175—190 °С и давлении 2—3 МПа в течение 15—16 ч. После окончания реакции пары воды и метилового спирта при снижении давления поступают на конденсацию и последующую очистку, а гранулы катионита — в колонну *8* на промывку водой от щелочи. После многократной промывки получают белые гранулы сферической формы.

Строение слабокислотных катионитов, содержащих 2—10% ДВБ, выражается формулами:



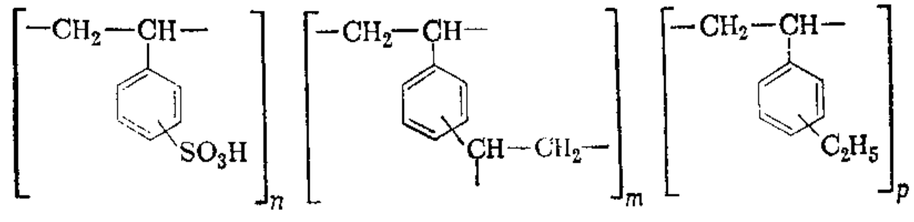
катиониты на основе акриловой кислоты



катиониты на основе метакриловой кислоты

Промышленность выпускает катиониты как на основе акриловой кислоты и ДВБ в немодифицированном (КБ-2, КБ-2-4) и модифицированном порообразователем виде (КБ-2-7П, КБ-2-10П), так и на основе метакриловой кислоты и ДВБ в немодифицированном (КБ-4, КБ-4-2) и модифицированном порообразователем виде (КБ-4-10П и др.). Они могут быть представлены в Na и H-форме. Размеры гранул слабокислотных катионитов 0,35—2,0 мм.

Сильнокислотные катиониты получают сульфированием суспензионного сополимера стирола с 8—20% дивинилбензола. Их строение выражается формулой:



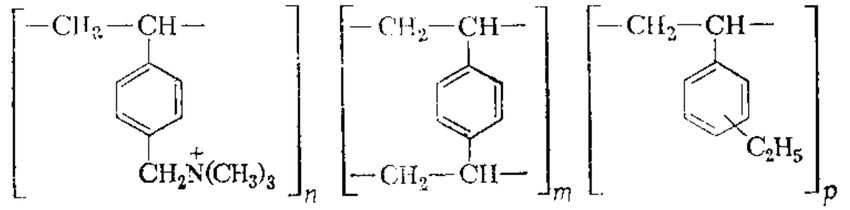
Технологический процесс производства сильнокислотного катионита состоит из ряда последовательно проводимых операций.

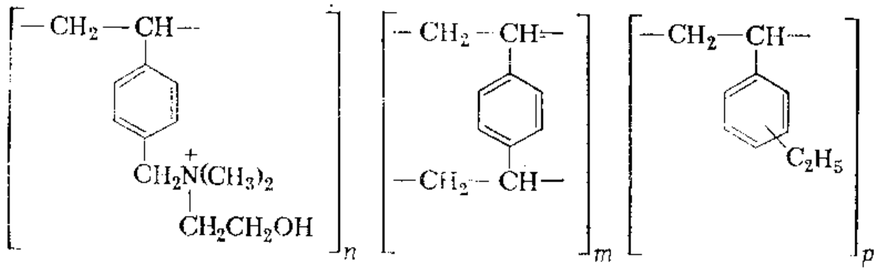
Сначала сополимер стирола с ДВБ выдерживают в дихлорэтане для набухания (сополимер не растворяется в растворителях), затем суспензию набухших гранул сополимера в дихлорэтане переводят в сульфуратор, вводят олеум и нагревают при 100—105 °С в течение 6 ч. В первый час нагревания отгоняют дихлорэтан. Сульфированный сополимер охлаждают до 35 °С и отмывают от серной кислоты порциями серной кислоты последовательно снижающейся концентрации (86, 65, 45, 25, 10 и 5%), а затем водой. Ступенчатое разбавление необходимо для предотвращения разогревания смеси и растрескивания гранул при гидратации сульфированного сополимера. Гранулы сополимера просеивают на сите и собирают в бункеры. По внешнему виду они представляют собой сферические зерна диаметром 0,3—1,25 мм от желтого до коричневого цвета.

Промышленностью выпускаются сильнокислотные катиониты марок КУ-2-8, КУ-2-20, КУ-23 и др.

Аниониты. Сильноосновные и слабоосновные аниониты получают как путем полимераналогичных превращений сополимеров стирола с ДВБ, так и сополимеризацией мономеров, содержащих иногенные группы, с дивинильными соединениями.

Сильноосновные аниониты готовят на основе сополимеров стирола и ДВБ путем их хлорметилирования и последующего аминирования триметиламином и диметилэтаноламином. Их строение выражается формулами:





Технологический процесс производства сильноосновных анионитов состоит из следующих стадий: хлорметилирование сополимера стирола и ДВБ, аминирование хлорметилированного сополимера, фильтрование и промывка анионита (рис. XIII. 2).

В реактор хлорметилирования *1* из мерника загружают монохлордиметиловый эфир $CH_3—O—CH_2Cl$, гранулы сополимера стирола и ДВБ, содержащего 8% ДВБ, и хлорид цинка как катализатор реакции. На 1 моль сополимера берут 3,3 моль монохлордиметилового эфира и 0,4 моль хлорида цинка. Процесс хлорметилирования проводят при нагревании в течение 16 ч. Побочными продуктами реакции являются метилаль $CH_2(OCH_3)_2$ и метиловый спирт. Строение хлорметилированного сополимера выражается формулой:

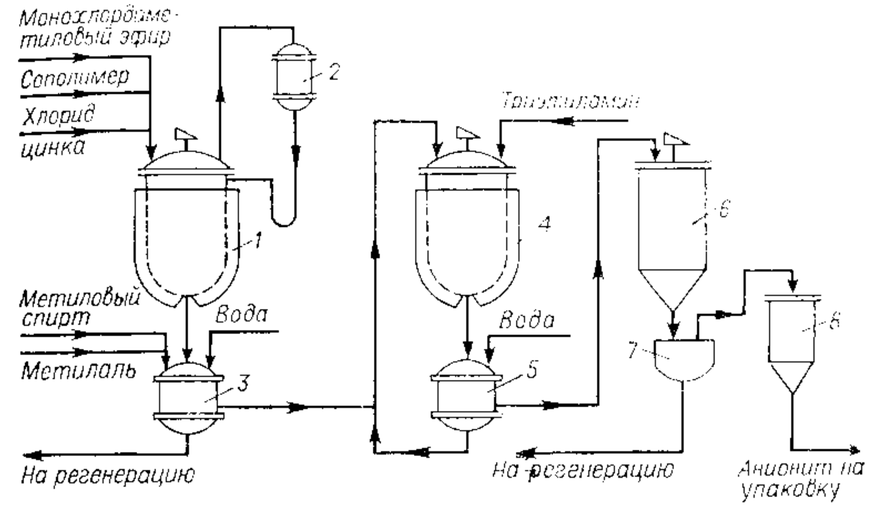
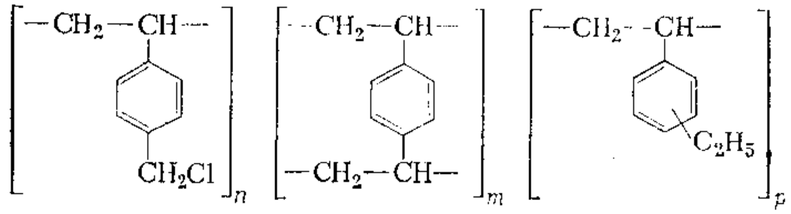


Рис. XIII. 2. Схема производства сильноосновного анионита на основе сополимеров стирола и дивинилбензола:

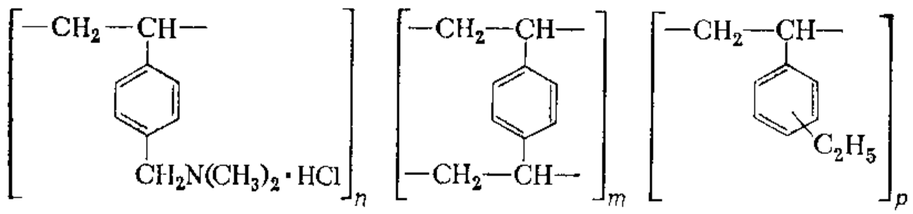
1 — реактор хлорметилирования; *2* — холодильник; *3*, *5* — фильтр-прессы; *4* — реактор аминирования; *6* — промежуточная емкость; *7* — нутч-фильтр; *8* — бункер.



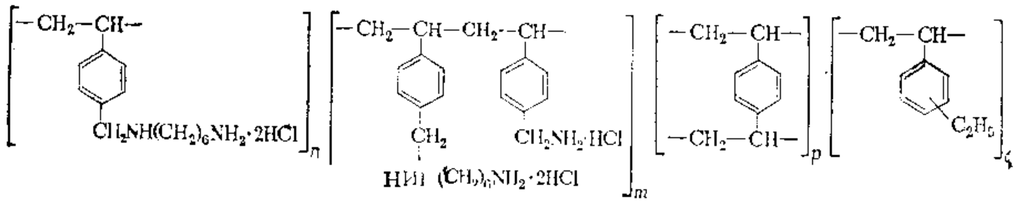
После окончания реакции содержимое реактора *1* охлаждают до 20—30 °С сливают в фильтр-пресс *3*. Жидкую часть отделяют и передают на регенерацию, а гранулы многократно промывают метиловым спиртом и метилалем от хлорида цинка и в виде пульпы в метилале переводят в реактор аминирования *4*. Аминирование сополимера осуществляют 20%-ным раствором триметиламина при 38—42 °С в течение 3—4 ч, затем реакционную массу охлаждают до 20—30 °С и сливают в фильтр-пресс *5*. После отделения жидкой фазы анионит многократно промывают деминерализованной водой (до нейтральной реакции) и в виде пульпы (анионит с водой) подают в промежуточную емкость *6*, снабженную мешалкой, для окончательной промывки. Анионит отделяют от воды на нутч-фильтре *7*, собирают его в бункер *8* и затем упаковывают в тару.

Промышленность выпускает ряд сильноосновных анионитов на основе сополимеров стирола и ДВБ, содержащих 8—12% ДВБ. К ним относятся аниониты АВ-17-8, АВ-17-8С в солевой и ОН-формах (аминирование проводится триметиламином), АВ-29-12П макропористой структуры (аминирование проводится диметилэтаноламином). Все они представляют собой белые или светло-желтые сферические зерна диаметром 0,35—1,5 мм.

Слабоосновные аниониты готовят на основе сополимеров стирола и ДВБ, содержащих 8—14% ДВБ. Их получают по той же схеме, что и сильноосновные аниониты (см. рис. XIII.2), но аминирование проводят диметиламином. Строение такого анионита выражается формулой:

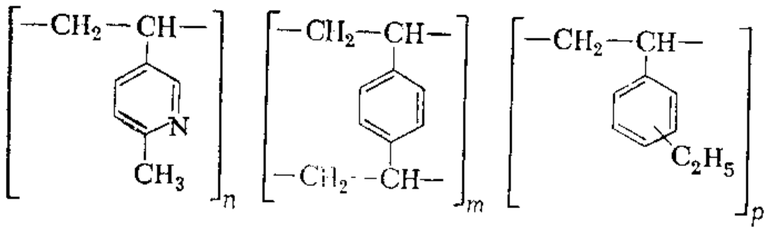


При аминировании хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ гексаметилендиамином получают другой слабоосновной анионит следующего строения:



Промышленность выпускает ряд слабоосновных анионитов в солевой и ОН-формах. К ним относятся АН-18-8, АН-18-П, АН-18-10П, АН-18-12П (аминирование проводят диметиламином), АН-21-6, АН-21-14 (аминирование проводят гексаметилендиамином), АН-22, АН-221 (аминирование проводят этилендиамином).

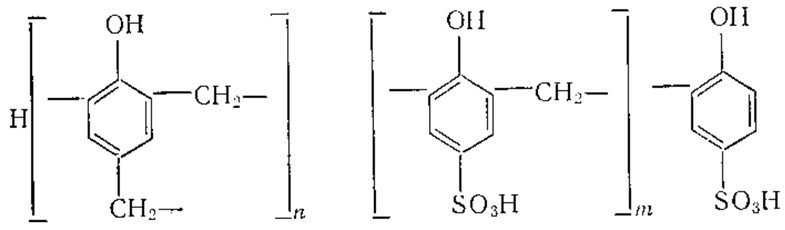
Другим слабоосновным анионитом (анионит АН-25) является гранульный сополимер 2-метил-5-винилпиридина и ДВБ следующего строения:



Технологический процесс его производства состоит в сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина и ДВБ в водной среде в присутствии суспендирующего агента (крахмала) и инициатора (динитрила азобисизомасляной кислоты) при постепенно повышающейся температуре от 60 до 100 °С в течение 7—8 ч. Анионит представляет собой сферические зерна от белого до желтого цвета диаметром 0,6—1,6 мм.

ПРОИЗВОДСТВО ИОНИТОВ КОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА

Катиониты. Получение ионитов, содержащих сульфо- и карбоксильные группы, осуществляется реакцией поликонденсации веществ с соответствующими кислотными группами в молекулах (например, сульфированного фенола). В промышленности нашел применение способ получения сильнокислотного катионита (марки КУ-1) путем взаимодействия *п*-фенолсульфокислоты или ее натриевой соли с формальдегидом в кислой среде. Его строение выражается формулой:



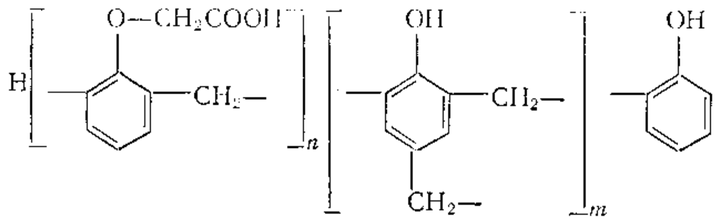
Катионит КУ-1 содержит две кислотные группы SO_3H и ОН и поэтому является дифункциональным.

Технологический процесс производства сильнокислотного катионита подобен производству ФФС и состоит из стадий: поликонденсация фенолсульфокислоты с формальдегидом, отверждение, охлаждение, дробление и рассев смолы, промывка и центрифугирование катионита.

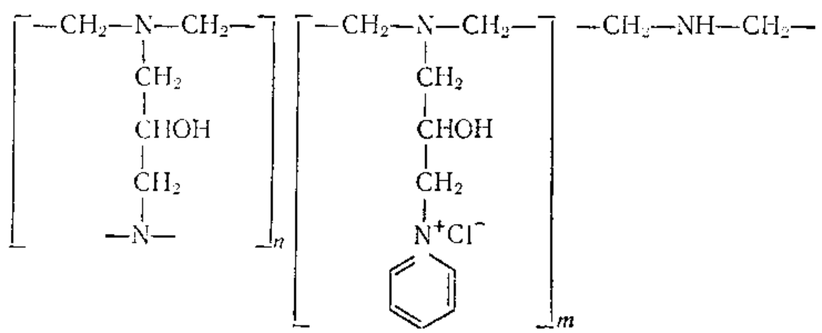
Фенолсульфокислоту получают сульфированием фенола 97—100%-ной серной кислотой при 105—110 °С в течение 2—3 ч. Затем проводят поликонденсацию фенолсульфокислоты, охлажденной до 60—70 °С, с формальдегидом в реакторе при 40—50 °С в течение 1—1,5 ч до получения смолы, которую нагревают при 90—100 °С в течение 20—24 ч для отверждения [процесс протекает вследствие избытка формальдегида, так как на 100 ч. (масс.) фенолсульфокислоты берут 60—65 ч. (масс.) формальдегида в виде 40%-ного формалина], охлаждают, а затем дробят и просеивают на вибрационном сите. Отбирают фракцию с размером частиц 0,4—2 мм и промывают ее в колоннах для удаления кислоты. Катионит центрифугируют до остаточной влажности примерно 50% и упаковывают в тару.

Слабокислотные катиониты поликонденсационного типа из-за низкой химической стойкости не нашли широкого применения, хотя их синтез — поликонденсация феноксиуксусной кислоты с фенолом и формальдегидом — разработан. Их строение может быть

представлено формулой:

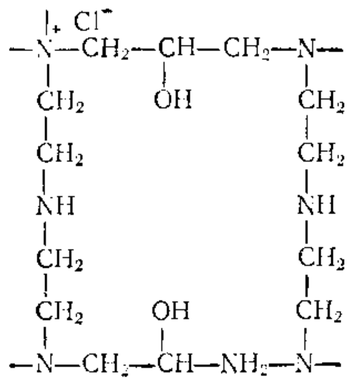


Аниониты. Сильноосновные и слабоосновные аниониты поликонденсационного типа получили широкое распространение в технике. Наиболее интересен сильноосновный анионит, содержащий вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и четвертичные пиридиновые группы:



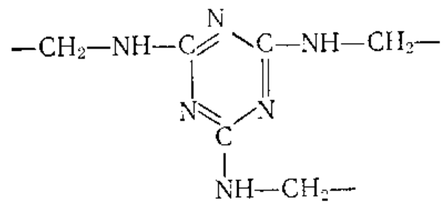
Его получают поликонденсацией пиридина с эпихлоргидрином и полиэтиленполиамином в присутствии хлорида аммония и выпускают в Cl-форме в виде желтовато-коричневых зерен диаметром 0,4—1,6 мм (анионит АВ-16ГС).

При поликонденсации полиэтиленполиамина с эпихлоргидрином образуется анионит несколько меньшей основности (анионит ЭДЭ-10П), чем анионит, включающий пиридиновые группы. Он содержит вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и около 20% групп четвертичных аммониевых оснований. Строение элементарного звена анионита может быть представлено следующим образом:



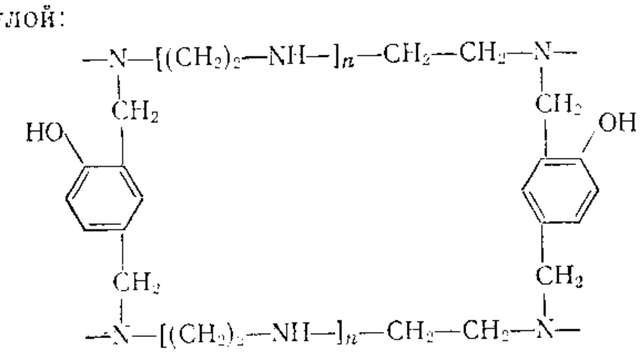
Этот анионит выпускают в виде красновато-коричневых зерен неправильной формы со стекловидным изломом диаметром 0,4—1,8 мм.

Наибольшее применение в технике получили слабоосновные аниониты поликонденсационного типа. Один из них готовят из меламина и формальдегида по реакции поликонденсации, характерной для образования меламиноформальдегидных смол (анионит АН-1). Этот анионит содержит вторичные и третичные аминогруппы, связанные с триазиновым кольцом, и поэтому обладает более низкой основностью, чем аниониты, аминогруппы которых связаны с алифатической цепью. Элементарное звено имеет следующее строение:



Анионит АН-1 выпускают в виде белых зерен неправильной формы размером 0,4—2,0 мм.

Другой тип анионита получают реакцией поликонденсации фенола, формальдегида и полиэтиленполиамина в солянокислой среде (анионит АН-2ФН). Элементарное звено может быть выражено формулой:



По внешнему виду этот анионит представляет собой черные или темно-коричневые зерна неправильной формы размером 0,4—2,0 мм.

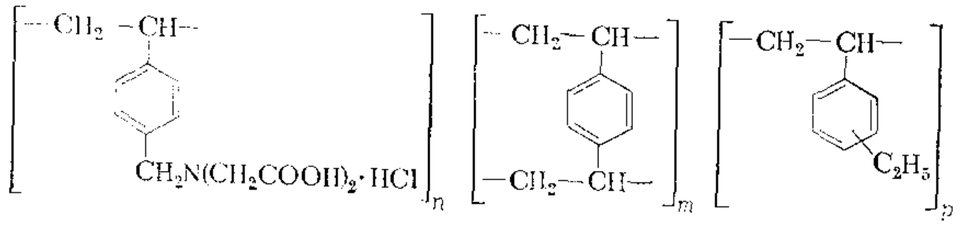
Поликонденсацией полиэтиленполиамина, аммиака и эпихлоргидрина готовят слабоосновный анионит АН-31 в виде желтых зерен неправильной формы размером 0,4—2,0 мм. Основное звено имеет строение, аналогичное аниониту ЭДЭ-10П (см. стр. 226).

Обычно аниониты подобного типа получают при нагревании исходных компонентов в водном растворе в течение 5—6 ч при 60 °С, затем реакционный продукт выдерживают на противнях при 80—90 °С в течение 3—4 ч для отверждения. Смолу дробят, длительно сушат при 100—110 °С, просеивают, если необходимо, измельчают в дробилке и отбирают нужную фракцию, которую упаковывают в тару.

ПОЛИАМФОЛИТЫ

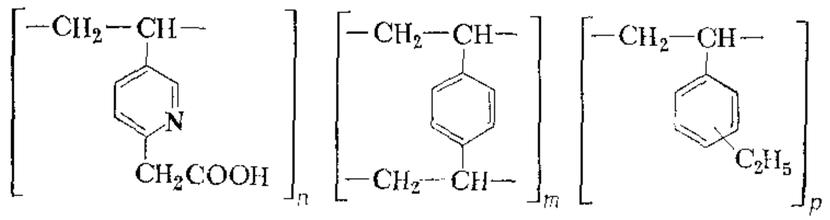
Полиамфолиты — органические иониты *линейной* и *трехмерной* структуры, в макромолекулах которых содержатся как кислотные, так и основные группы. Получают *их различными методами*, но в промышленности наибольшее применение нашли реакции, проводимые в цепях сшитых сополимеров. В *качестве исходных* сополимеров применяют хлорметилированные сополимеры стирола с ДВБ и сополимеры 2-метил-5-*винилпиридина с* ДВБ.

Хлорметилированные сополимеры стирола и ДВБ обычно аминируют *иминодиуксусной кислотой и получают* полиамфолит следующего строения:



Он содержит аминную и кислотную группы, которые фиксированы в полимерном каркасе.

Из сополимера 2-метил-5-винилпиридина и ДВБ полиамфолит готовят в несколько стадий. Сначала его обрабатывают параформом в водной среде при 145—150 °С в течение 18 ч под давлением до 2 МПа. После отмывки от формальдегида оксиметилированный сополимер перемешивают в течение 1 ч с 1—2 н. азотной кислотой, отжимают от кислоты и направляют в реактор для последующего окисления 55%-ной азотной кислотой при постепенно повышающейся температуре от 38 до 80 °С. После выдержки при 80 °С в течение 6 ч пульпу сополимера отделяют от кислоты и нейтрализуют водным раствором аммиака. После отделения от жидкой среды (водного раствора нитрата аммония) полиамфолит упаковывают в тару. Строение его может быть представлено следующей формулой:



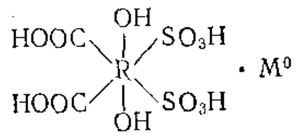
ЭЛЕКТРОНОИОНООБМЕННИКИ

Электроноионообменники (ЭИ) — иониты трехмерной структуры, содержащие активные окислительные или восстановительные *группы и способные одновременно и независимо* осуществлять как окислительно-восстановительные, так и ионообменные реакции. *Для получения ЭИ* могут быть применены любые катиониты и

аниониты, но в промышленности нашли применение ЭИ на основе сульфокатионита КУ-11, содержащего кроме сильнокислительных сульфогрупп еще карбоксильные и гидроксильные группы.

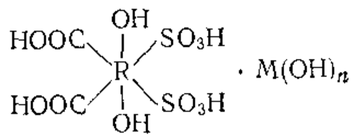
Различают два типа ЭИ: с восстановительными ($ЭИ^0$) и окислительными ($ЭИ^+$) свойствами. В состав $ЭИ^0$ могут входить тонкодисперсные металлы (например, медь) или гидроокиси металлов низшей валентности [например, $Fe(OH)_2$]. В состав $ЭИ^+$ входят гидроокиси металлов высшей валентности [$Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$].

$ЭИ^0$ схематически можно представить следующим образом:



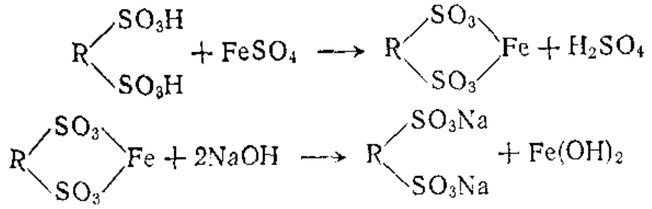
где R — матрица катионита; COOH, SO_3H и OH — ионогенные группы, причем группа OH представляет собой фенольный гидроксил; M^0 — металл-восстановитель.

$ЭИ^+$ схематически можно представить следующим образом:

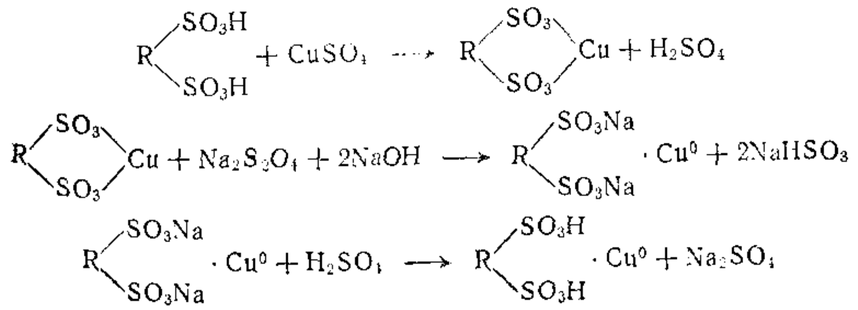


Производство ЭИ состоит в набухании в воде сульфокатионита КУ-11, пропускании через него раствора соли того катионита, который в последующем будет активным веществом данного ЭИ, обработки щелочью (или смесью дитионита натрия и щелочи), промывки водой, серной кислотой и снова водой.

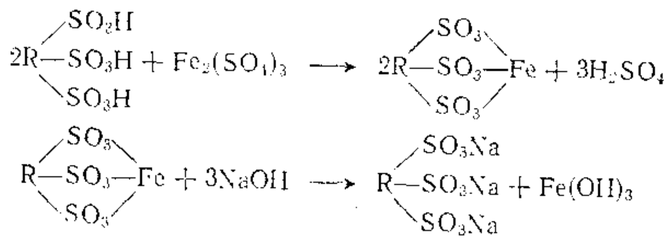
Последовательность реакций, протекающих при изготовлении $ЭИ^0$:



или



Последовательность реакций, протекающих при изготовлении ЭИ+:



ИОНИТОВЫЕ МЕМБРАНЫ

Ионитовые мембраны — пленки или пластины из ионитов или из композиций, включающих иониты. По структуре их делят на две основные группы: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные мембраны состоят только из ионообменного компонента, а гетерогенные мембраны содержат два и более компонентов, причем ионит размером частиц 1—50 мкм распределен в инертном (не обладающем ионообменными свойствами) термопластичном полимере, который придает мембране эластичность и механическую прочность. Гетерогенные ионитовые мембраны могут быть разделены на компоненты, например, экстрактивным растворением.

В последнее время находят применение интерполимерные и привитые ионитовые мембраны. Интерполимерные мембраны получают совмещением растворов двух полимеров, один из которых является растворимым полиэлектролитом или способен приобретать свойства полиэлектролита в результате последующей обработки, а другой — инертным пленкообразующим полимером. После удаления растворителя образуется пленка. Привитые ионитовые мембраны получают прививкой к пленке мономера с ионогенными группами или мономера, полимер которого способен к соответствующим химическим превращениям, сопровождающимся образованием ионогенных групп.

Наибольшее распространение в технике нашли гетерогенные ионитовые мембраны вследствие доступности исходных компонентов и простоты их изготовления.

По типу ионогенных групп мембраны классифицируют на катионитовые (катионообменные), или анионитовые (анионообменные), амфотерные и биполярные. Последние представляют собой двухслойные пленки, на противоположных сторонах которых находятся ионогенные группы разной полярности.

По степени диссоциации ионитовые мембраны, как и иониты, разделяются на слабо-, средне- и сильнокислотные (или основные).

Гомогенные мембраны получают полимеризацией или поликонденсацией мономеров, содержащих ионогенные группы, или группы, легко превращаемые в ионогенные (амидные, эфирные, хлорангидридные и др.). Сополимеризацию мономеров с ДВБ проводят в тонком слое на антиадгезионном материале или между двумя стеклами. В качестве мономеров применяют стирол и винилсульфокислоту, акриловую и метакриловую кислоты, винилпиридины и др.

Реакции поликонденсации меламина и гуанидина с формальдегидом приводят к получению анионитовых мембран, а если вместо меламина брать фенолсульфокислоту или ее соль, то образуются катионитовые мембраны.

Гетерогенные мембраны получают смешением измельченного ионита с полимером (полиэтиленом, фторопластом, полиакрилонитрилом, каучуками и др.). Смесь гомогенизируют в смесителе или на вальцах и затем формуют в пленку при повышенной температуре на каландрах, в прессах или отливают пленку из суспензии ионита в растворе полимера на непрерывную ленту или барабан. При изготовлении пленок методом прессования можно их армировать с одной или двух сторон сетками и техническими тканями (капроновыми, лавсановыми и др.) для придания прочности.

Сильнокислотные интерполимеры готовят из полистиролсульфокислоты и сополимера акрилонитрила и винилиденхлорида, а слабокислотные — на основе сополимеров малеиновой кислоты с винилметиловым эфиром.

Привитые ионитовые мембраны обычно получают прививкой акриловой и метакриловой кислот к пленкам в присутствии перекисей и гидроперекисей, при облучении УФ-светом, γ-лучами и ускоренными электронами. Пленки готовят из ПЭ, ПП, ПВС, полиамидов, эфиров целлюлозы и других полимеров.

Ионитовые мембраны можно приготовить из инертных пленок путем проведения на их поверхности химических реакций сульфирования, хлорметилирования и последующего аминирования.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ИОНИТОВ

Полимеризационные иониты получают на основе мономеров (стирол, метилакрилат, метилметакрилат, акриловая и метакриловая кислоты), свойства которых были рассмотрены ранее в соответствующих главах. Производства полимеризационных ионитов огне- и взрывоопасны и должны отвечать требованиям, предъявляемым к таким производствам. Свойства 2-метил-5-винилпиридина и дивинилбензола также требуют соблюдения всех предосторожностей. Предельно допустимая концентрация их паров в воздухе производственных помещений составляет соответственно 2 и 5 мг/м³, пределы взрываемости смеси их паров с воздухом 1,8—12,4 и 0,6—2,5%.

Поликонденсационные иониты получают при использовании фенолов и сульфированных фенолов, меламина, формальдегида, хлордиметилового эфира, различных полиаминов, серной и азотной кислот, щелочей и других веществ. Производства их должны

удовлетворять требованиям, предъявляемым к производствам ФФС и МЛФС с учетом повышенной токсичности и огнеопасности аминов и хлордиметилового эфира. Последний дымит на воздухе (выделяется соляная кислота из-за реакции гидролиза во влажном воздухе), токсичен, горит и взрывоопасен. Предельно допустимая концентрация хлордиметилового эфира в воздухе, производственных помещений 0,5 мг/м³, а триметиламина — 5 мг/м³. Пары этих веществ действуют на дыхательные пути, глаза и могут вызывать серьезные поражения легких и центральной нервной системы. При попадании на кожу вызывают ожоги. Общеизвестна опасность работы с концентрированными кислотами и щелочами, которые вызывают сильные ожоги и вредно действуют на дыхательные пути.

Необходимыми условиями безопасности при эксплуатации технологического оборудования являются их прочность, коррозионная стойкость, герметичность, наличие оградительных устройств, хорошая вентиляция, использование специальной одежды, обуви и индивидуальных защитных приспособлений, выполнение инструкций по технике безопасности и производственной санитарии.

СВОЙСТВА ИОНИТОВ

Способность к ионному обмену. Основным свойством ионитов является их способность к обмену и поглощению ионов. Выражается она обменной емкостью в миллиграмм-эквивалентах поглощенных из раствора электролита катионов или анионов, отнесенных к единице массы (мг-экв/г) или объема (мг-экв/м³) ионита.

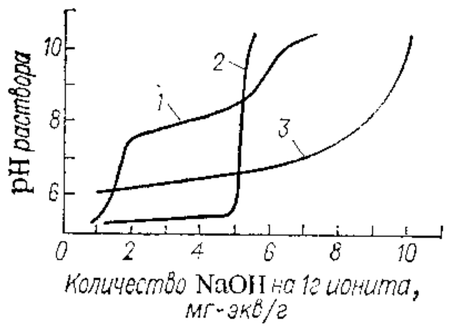


Рис. XIII. 3. Кривые титрования различных катионитов:
1 — полифункциональный катионит; *2* — сильнокислотный катионит; *3* — слабокислотный катионит.

Различают полную и равновесную обменную емкость в статических и динамических условиях.

Полная обменная емкость ионита характеризуется концентрацией в нем всех активных групп, вступающих в реакцию ионного обмена. Она является для каждого типа ионита постоянной величиной. В случае катионитов полная обменная емкость определяется общим содержанием протонированных атомов водорода, а в случае анионитов — общим содержанием гидроксильных ионов. Экспериментально ее определяют по перегибу кривых потенциометрического титрования (рис. XIII. 3).

Равновесная, или рабочая, обменная емкость характеризуется конкретными условиями протекания процессов ионного обмена и лишь в пределе стремится к полной обменной емкости. Значение

ее зависит от pH среды, концентрации раствора электролита, свойств обменивающихся ионов и других факторов.

Статический способ определения обменной емкости заключается в выдержке навески ионита определенного объема в растворе электролита до установления ионообменного равновесия, динамический способ — в фильтровании раствора электролита через слой ионита в колонке до его насыщения поглощаемыми ионами, т. е. до «проскока» иона.

Первое необходимое условие для осуществления ионного обмена — диссоциация ионогенных групп ионита. При диссоциации ионогенной группы образуется ионная пара, один ион которой, так называемый фиксированный ион, жестко связан ковалентной связью с полимерным каркасом («матрицей») ионита, а другой (противоион) подвижен и может обмениваться на ион контактирующего с ионитом раствора.

Сильнокислотные катиониты вступают в реакцию катионного обмена с растворами солей в нейтральной, щелочной и кислой средах. Среднекислотные катиониты вступают в реакцию в нейтральной среде лишь с катионами солей слабых кислот и сильных оснований, причем полнота обмена возрастает с ростом pH среды. Слабокислотные катиониты обменивают свои протоны на катионы солей в щелочных средах:

$$RSO_3H + NaOH \longrightarrow RSO_3Na + H_2O$$
$$2RSO_3Na + CaCl_2 \rightleftarrows (RSO_3)_2Ca + 2NaCl$$
$$RCOOH + NaOH \rightleftarrows RCOONa + H_2O$$

Сильноосновные аниониты вступают в реакцию анионного обмена с растворами солей, в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. Слабоосновные аниониты взаимодействуют с анионами солей только в кислых средах, причем полнота обмена возрастает с увеличением кислотности среды:

$$2[R(CH_3)_3N]OH + H_2SO_4 \rightleftarrows [R(CH_3)_3N]_2SO_4 + 2H_2O$$
$$[R(CH_3)_3N]_2SO_4 + 2NaCl \rightleftarrows 2R(CH_3)_3NCl + Na_2SO_4$$
$$[RN(CH_2CH_2OH)_3]OH + HCl \rightleftarrows [RN(CH_2CH_2OH)]Cl + H_2O$$

Кажущиеся значения pK важнейших активных групп в ионитах на основе синтетических полимеров приведены ниже:

SO_3H	менее 1	$N(CH_3)_3OH$	менее 1
$COOH$	4—6	NH_2	6—9
C_6H_4OH	9—10	$N(CH_2CH_2OH)_3OH$	6—6,5

Ниже указаны обобщенные значения обменной емкости промышленных катионитов и анионитов:

	Сильнокислотные катиониты	Слабокислотные катиониты	Сильноосновные аниониты	Слабоосновные аниониты
Полная обменная емкость в статических условиях, мг-экв/г				
по 0,1 н. NOH . . .	4,2—5,6	8,5—13,0	—	—
по 0,1 н. HCl . . .	—	—	3,5—5,0	3,5—6,5
Равновесная обменная емкость в статических условиях (по 0,1 н. $CaCl_2$), мг-экв/г . . .	4,2—5,0	—	2,8—4,5	—
Обменная емкость в динамических условиях (по 0,1 н. $CaCl_2$), г-экв/м³	400—1850	—	600—1150	650—1500

Ионный обмен — обратимый процесс, приводящий, как правило, к установлению термодинамического равновесия. Это позволяет легко регенерировать иониты после их использования. Катиониты регенерируют слабым раствором кислоты, аниониты — слабым раствором щелочи, слабоосновные аниониты — раствором соды.

В общем виде уравнение реакции обмена, например, двух одновалентных ионов A и B имеет вид:

$$RA^+ + B^+ \rightleftarrows RB^+ + A^+$$

где R — матрица ионита.

Константа термодинамического равновесия ионообменной реакции выражается уравнением:

$$K + \frac{[RB^+][A^+]}{[RA^+][B^+]}$$

или с учетом коэффициента активности ионов и их валентности:

$$K = \frac{(a_{RB})^{nB}\,(a_A)^{nA}}{(a_{RA})^{nA}\,(a_B)^{nB}}$$

где a_{RB} и a_{RA} — активности ионов A и B в фазе ионита; a_A и a_B — активности ионов A и B в жидкой фазе (воде); n_A и n_B — валентности ионов A и B.

Истинные активности в форме ионита практически определить невозможно, поэтому используют мольные концентрации ионов A и B, получая по идентичному уравнению коэффициенты равновесия, которые называют константами обмена $K_{обм}$. Константу обмена можно рассматривать как практическую меру относительного сродства ионов к иониту. Два иона обладают одинаковым сродством при $K_{обм} = 1$.

Селективность и скорость ионного обмена. Иониты проявляют селективность, т. е. способность избирательно сорбировать из

растворов некоторые ионы. Для наиболее распространенных сильнокислотных катионитов (с сульфогруппами) сродство к ионам изменяется в следующем порядке:

$$Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

Сродство растет и с увеличением валентности катиона:

$$Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$$

Для наиболее распространенных карбоксилсодержащих катионитов наблюдается обратный порядок:

$$H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+ > Pb^+ > Cs^+$$

Селективность сильноосновных анионитов, содержащих четвертичные аммониевые группы, уменьшается в такой последовательности:

$$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > ClO_4^- > SCN^- > I^- >$$
$$> HSO_4^- > NO_3^- > Br^- > CN^- > NO_2^- > Cl^- > OH^- > F^-$$

Промышленные марки ионитов отличаются скоростью ионного обмена. Наиболее высокими кинетическими характеристиками обладают макропористые иониты.

Химическая стойкость и механическая прочность. Иониты работают в кислых и щелочных средах при разных температурах, поэтому они должны обладать высокой стойкостью к гидролизу. Иониты полимеризационного типа обладают более высокой механической и химической стойкостью, чем поликонденсационные. Механическая прочность их зависит от природы молекулярного каркаса и от количества межмолекулярных сшивок. Поскольку частицы имеют сферическую форму, то они более устойчивы в эксплуатации. Наибольшей механической прочностью обладают макропористые иониты.

Иониты поликонденсационного типа имеют вид зерен неправильной формы и поэтому подвержены значительному истиранию при эксплуатации. Они легче подвергаются окислительной деструкции и гидролизу из-за менее прочных связей C—O и C—N.

Термостойкость ионитов. При повышенных температурах иониты в первую очередь постепенно теряют ионогенные группы вследствие деструктивных процессов. По устойчивости ионогенные группы можно расположить в следующий ряд: карбоксилсодержащие (до 160 °C), сульфокислотные (до 150 °C), слабоосновные аниониты в форме свободного основания (100—150 °C), сильноосновные аниониты с четвертичными аминогруппами в солевой форме (90—110 °C) и в OH-форме (40—45 °C). Устойчивость катионитов в солевой форме на 20—30 °C выше, чем у катионитов в H-форме. Слабоосновные аниониты на основе

винилпиридина обладают наибольшей термической стойкостью (до 200 °С).

Промышленные марки ионитов характеризуются не только обменной емкостью, но и влажностью, фракционным составом в набухшем состоянии, содержанием рабочей фракции, удельным объемом набухшего ионита и другими свойствами.

Мембраны ионитовые подчиняются основным закономерностям ионного обмена. Основное различие в работе мембраны и слоя ионита состоит в ее селективной ионопроницаемости. Мембраны преимущественно пропускают противоионы, тогда как через слой ионита проходят и сопутствующие ионы. Биполярные мембраны обладают только протоноселективностью.

Селективность мембраны, проявляющаяся в избирательном переносе через нее катиона или аниона, зависит от ее качества. С увеличением степени сшивки и уплотнением структуры матрицы проявляется бóльшая селективность. С повышением пористости мембран ухудшается их селективность. Снижение селективности наблюдается и с увеличением концентрации внешнего раствора.

Перенос ионов через мембрану происходит вследствие различной вероятности перехода ионов в прямом и обратном направлениях. Движущей силой процесса может являться разность потенциалов между двумя растворами электролитов, разделенных мембраной, гидростатическое давление в случае гиперфильтрования или внешнее электрическое поле в случае электродиализа.

Электрическое сопротивление мембраны определяется так же, как для растворов обычных электролитов, и определяется регулярностью и пространственным расположением сегментов макромолекул с фиксированными ионами. Лучшими мембранами являются те, которые имеют наименьшее электрическое сопротивление при наибольшей селективности. Ниже приведены основные характеристики ионитовых мембран:

Толщина, мм	0,1—0,6
Степень набухания, %	6—40
Обменная емкость в статических условиях мг-экв/г	0,6—2,8
Селективность в 0,5—0,6 н. NaCl, %	65—95
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, мОм·м²	0,5—3,5

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ

Важнейшим применением ионитов является водоочистка. Пропусканием воды через систему фильтров, содержащих катиониты и аниониты, добиваются ее полной деминерализации или частичного обессоливания. Такая вода (электрическое сопротивление 1—6 МОм) применяется для питания паросиловых установок, опреснительных установок и при получении особо чистых низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ. Широкое использование находит умягченная вода, в которой ионы кальция и магния заменены на ионы натрия.

Широкое применение катиониты и аниониты находят в гидрометаллургии для извлечения металлов из разбавленных растворов и рудных пульп, их разделения и концентрирования (меди, никеля, кобальта, цинка, золота, палладия серебра и др.). С помощью высокоосновных анионообменных смол извлекают из промывных вод и возвращают в хромировочное производство хроматы и другие компоненты гальванических растворов.

Большое значение приобрели иониты при очистке промышленных сточных вод от вредных примесей, в частности радиоактивных веществ.

В химической промышленности ионообменные смолы применяют для очистки сточных вод и многих органических веществ (глицерина, формальдегида и др.), в качестве катализаторов реакций этерификации кислот, гидролиза эфиров, конденсации, восстановления, дегидратации, окисления, алкилирования ароматических углеводородов винильными соединениями.

В пищевой промышленности анионообменные смолы нашли широкое применение в производстве сахара для удаления из сиропов органических кислот (в том числе аминокислот) и неорганических анионов, для обработки побочных продуктов сахарного производства, в производстве дрожжей и для других назначений.

В медицине иониты используют для обработки плазмы крови с целью удаления ионов кальция и предупреждения свертывания крови при хранении, очистки антибиотиков (пенициллина, стрептомицина), в производстве алкалоидов (кодеина, кофеина, хинина, морфина и др.).

Особое внимание ионитам уделяется в аналитической химии для разделения сложных смесей различных соединений, сокращения операций анализа, превращения солей одних кислот в соли других и т. д.

Мембраны ионитов используются для тех же целей, что и ионообменные смолы, но их применение для фильтрования и обессоливания водных растворов под гидростатическим давлением более эффективно. Электродиализ с использованием мембран в качестве сепараторов широко применяют для опреснения соленых вод и для удаления электролитов из коллоидных растворов и суспензий, для регенерации травильных растворов, при электрохимических синтезах и в других производствах.

На базе ионитовых мембран разрабатываются топливные элементы для создания малогабаритных, экономичных и надежных источников тока. В этом случае используется явление переноса ионов через мембрану с последующей электрохимической реакцией внутри или на поверхности мембраны и с превращением химической энергии в электрическую.

Глава XIV

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Сложными полиэфирами называют высокомолекулярные соединения, содержащие в макромолекуле сложноэфирные связи $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C-$. В соответствии с системой химической классификации В. В. Коршака *полиэфиры могут быть карбоцепными* и гетероцепными. У первых эфирные группы находятся в боковой цепи, а у вторых — *в основной цепи макромолекулы*. В данной главе рассматриваются гетероцепные полиэфиры. Они могут быть разбиты *на три группы: полиэфиры с алифатическим звеном*, полиэфиры с ароматическим звеном и полиэфиры с гетероциклическим *звеном*. *Широкое распространение* в технике нашли гетероцепные сложные полиэфиры с алифатическим насыщенным и ненасыщенным *звеном* и полиэфиры с ароматическим звеном. Их строение в общем виде может быть изображено формулой:

$$HO[-OCRCOOR'O-]_nH$$

где R — остаток дикарбоновой кислоты, а R' — остаток диола.

В зависимости от того, содержит ли полиэфир ненасыщенные или насыщенные группы, их делят на ненасыщенные полиэфиры (НПЭФ) и насыщенные полиэфиры (ПЭФ).

Важное значение для производства пластмасс приобрели НПЭФ, представляющие собой в неотвержденном состоянии олигомерные (т. е. сравнительно низкомолекулярные) продукты поликонденсации ди- или полифункциональных кислот со спиртами при обязательном участии а) малеинового ангидрида или фумаровой кислоты — полиэфирмалеинаты (полиэфирфумараты) или б) непредельных одноосновных кислот (метакриловой, акриловой) — полиэфиракрилаты. Полиэфирмалеинаты *содержат* реакционноспособные двойные связи между углеродными атомами в цепи олигомера, а *полиэфиракрилаты — на концах цепей* олигомера.

Ненасыщенность *олигомеров определяет их способность к* сополимеризации с другими винильными мономерами или гомополимеризации, *приводящей к их отверждению и сшивке*.

Промышленное освоение НПЭФ началось с 1951 г. Объем их производства в мире в настоящее время составляет более 1 млн. т и определяется в основном масштабами производства стеклопластиков, используемых в строительстве, судостроении, электротехнике и автомобилестроении. Экономия от применения 1 т стеклопластиков достигает 400—1500 руб. в зависимости от вида изделий. При изготовлении стеклопластиков используется 60—80% всего производства НПЭФ. Остальное количество НПЭФ потребляется в мебельной и радиотехнической промышленности

для получения покрытий, заливочных материалов, замазок и клеев.

Ассортимент НПЭФ, выпускаемых отечественной промышленностью, насчитывает более 20 марок.

Из насыщенных ПЭФ широкое применение находят полиэтилентерефталат и поликарбонат. Мировое производство их составляет 250 и 80 тыс. т/год соответственно. В последние годы начат выпуск политетраметилентерефталата и полиарилатов — новых термопластичных ПЭФ.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Из разнообразных видов сырья, *предложенных* для получения полиэфиров, наибольшее практическое применение получили гликоли (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, дипропиленгликоль), глицерин, пентаэритрит, аллиловый спирт (таблица), 4,4′-диоксидифенилалканы (например, 4,4′диоксидифенил-2-пропан), кислоты (терефталевая, адипиновая, себациновая, метакриловая) и ангидриды кислот (фталевой, малеиновой).

Свойства многоатомных спиртов

Спирты	Температура кипения, °С	Температура плавления (замерзания), °С	Плотность при 20 °С, кг/м³	Показатель преломления n_D^{20}
Этиленгликоль	197,5	—13,0	1115	1,4316
Диэтиленгликоль	245,8	—8,0	1118	1,4472
Триэтиленгликоль	290,0	—5,0	1120	—
1,2-Пропиленгликоль	187,4	—50	1038	1,4326
Дипропиленгликоль	231,8	—	1025	1,4440
Глицерин	290,0	17,9	1264	1,4740
Пентаэритрит	—	263,5	1397	—
Аллиловый спирт	96,7	—129	854	1,4135

Этиленгликоль $HOCH_2CH_2OH$ (гликоль) получают гидратацией окиси этилена. *Это гигроскопичная* бесцветная жидкость, почти без запаха, растворяющаяся в воде и спирте.

Диэтиленгликоль $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ и триэтиленгликоль $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ приготовляют из *этиленгликоля и окиси этилена*. Они представляют собой бесцветные прозрачные жидкости, хорошо растворимые в воде и спирте.

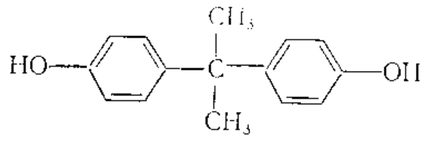
1,2-Пропиленгликоль $HOCH_2CH(CH_3)OH$ получают из окиси пропилена. Он является гигроскопичной бесцветной жидкостью, не имеющей запаха. С водой и спиртом смешивается во всех отношениях.

Дипропиленгликоль $HOCH_2CH(CH_3)OCH_2CH(CH_3)OH$ получают из пропиленгликоля и окиси пропилена. Он *представляет собой* бесцветную вязкую жидкость, смешивающуюся с водой и ароматическими углеводородами.

Глицерин $HOCH_2CHOHCH_2OH$ получают омылением жиров и синтетическим путем — из пропилена.

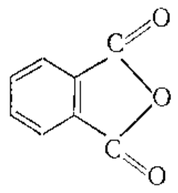
Аллиловый спирт $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ готовят омылением хлористого аллила при повышенной температуре (170 °С) в присутствии щелочи. *Хлористый аллил* получают в промышленности высокотемпературным хлорированием пропилена. *Аллиловый спирт — бесцветная жидкость* с острым запахом, хорошо растворяющаяся в воде, спирте, ацетоне, диэтиловом эфире. Он вступает во все реакции, свойственные первичным спиртам и этиленовым соединениям.

4,4′-Диоксидифенил-2-пропан (дифилолпропан, диан, бисфенол А)



получают взаимодействием фенола и ацетона в присутствии серной кислоты, растворяется в ацетоне, спирте, бензоле, уксусной кислоте; плавится при 156—157 °С.

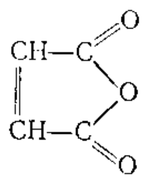
Фталевая кислота чаще всего применяется в виде ангидрида, который получают окислением нафталина или *о*-ксилола кислородом воздуха в газовой фазе над ванадиевым катализатором:



Фталевый ангидрид представляет собой прозрачные белые кристаллы, плавящиеся при 130 °С и растворяющиеся в воде, спирте, эфире.

Терефталевая кислота готовится окислением *п*-ксилола. Чаще всего применяют ее диметиловый эфир, плавящийся при 142 °С (терефталевая кислота сублимируется при 300 °С).

Малеиновый ангидрид



получают окислением бензола на ванадиевом катализаторе. Это кристаллическое вещество с температурой плавления 53 °С, растворяется в воде, спирте, бензоле, хлороформе.

Фумаровая кислота HOCOCH=CHCOOH — *транс*-изомер α, β-ненасыщенной дикарбоновой кислоты. Она может быть получена изомеризацией при нагревании 50%-ного раствора малеиновой кислоты в малеиновом ангидриде.

Адипиновая, себациновая и метакриловая кислоты, используемые в производстве полиэфиров, рассмотрены на стр. 281 и 119.

ПРОИЗВОДСТВО НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Полиэфирмалеинаты. Полиэфирмалеинаты—ненасыщенные полиэфиры, получаемые поликонденсацией дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами при 160—240 °С. В качестве дикарбоновых кислот применяют смеси малеинового ангидрида или фумаровой кислоты с другими кислотами (фталевой, адипиновой, себациновой), в качестве многоатомных спиртов — гликоли (этилен- и пропиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, дипропиленгликоль), глицерин и др. Процесс проводят в атмосфере азота или углекислого газа (кислород воздуха вызывает пожелтение полиэфира) и при добавлении ксилола, который облегчает удаление выделяющейся при поликонденсации воды в виде азеотропа и способствует снижению температуры реакции до 160—195 °С. Для ускорения реакции могут быть введены катализаторы — ацетаты цинка, марганца и других металлов.

НПЭФ — вязкие или твердые продукты. Для практического применения пригодны композиции с небольшой вязкостью. Поэтому полиэфирмалеинаты выпускают в виде 60—80%-ных растворов в мономерах (чаще всего в стироле). Мономер сополимеризуется с ненасыщенным полиэфиром, что приводит к отверждению всей композиции и превращению ее в неплавкое и нерастворимое состояние. Отверждение можно проводить на холоду или при нагревании в зависимости от метода инициирования реакции и природы инициатора. В композицию можно вводить порошковые или волокнистые наполнители органического и минерального происхождения.

Строение полиэфирмалеинатов невысокой молекулярной массы (700—3000), может быть представлена следующим образом:

$$(m+1)\text{HOCORCOOH} + n\text{HOCOCH=CHCOOH} + (m+n+1)\text{HOR'OH} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{HOR'O[—COCH=CHCOOR'O—]}_n\text{[—CORCOOR'O—]}_m\text{CORCOOH} + 2(m+n)\text{H}_2\text{O}$$

где R — остаток дикарбоновой кислоты; R′ — остаток двухатомного спирта.

Полиэфирмалеинаты, получаемые в промышленности по рецептурам, включающим небольшой избыток многоатомного спирта, всегда содержат концевые гидроксильные и карбоксильные группы, а в основной цепи двойные связи. Ниже приведены типовые рецептуры полиэфирмалеинатов, моль:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Малеиновый ангидрид	2	0,7	0,67	1	0,5	1	0,35
Фталевый ангидрид	3	1,3	0,23	1	0,5	0,5	—
Адипиновая кислота	—	—	—	—	—	0,5	—
Себациновая кислота	—	—	—	—	—	—	0,65
Этиленгликоль	—	0,66	—	—	1,1	—	—
Пропиленгликоль	5	1,5	—	2,2	—	2,2	—
Диэтиленгликоль	—	—	1,1	—	—	—	1,1

Технологический процесс производства полиэфирмалеинатов включает две стадии: приготовление смолы и смешение ее с мономером (рис. XIV.1). Этиленгликоль (или другой многоатомный спирт) сливают в эмалированный или выполненный из нержавеющей стали реактор *1*, снабженный мешалкой, рубашкой для обогрева и охлаждения, обратным холодильником *2*, и нагревают до 60—70 °С. Пропускают азот и постепенно при перемешивании загружают твердые кислоты и катализатор реакции. Температуру повышают до 160—210 °С и поддерживают ее в течение 6—30 ч в зависимости от синтезируемой марки ПНЭФ. Выделяющаяся вода током газа уносится из сферы реакции и, пройдя холодильник *2*, конденсируется в холодильнике *3* и собирается в приемнике *4*. Вместе с парами воды газ частично уносит гликоль, который после охлаждения в холодильнике *2*, где поддерживается температура выше 100 °С, сливается обратно в

реактор *1*. Обычно поликонденсацию заканчивают при кислотном числе реакционной смеси 20—45 мг КОН/г.

Готовый НПЭФ, охлажденный до 70 °С, сливают в смеситель *5*, где находится мономер в количестве 20—40% от массы смолы.

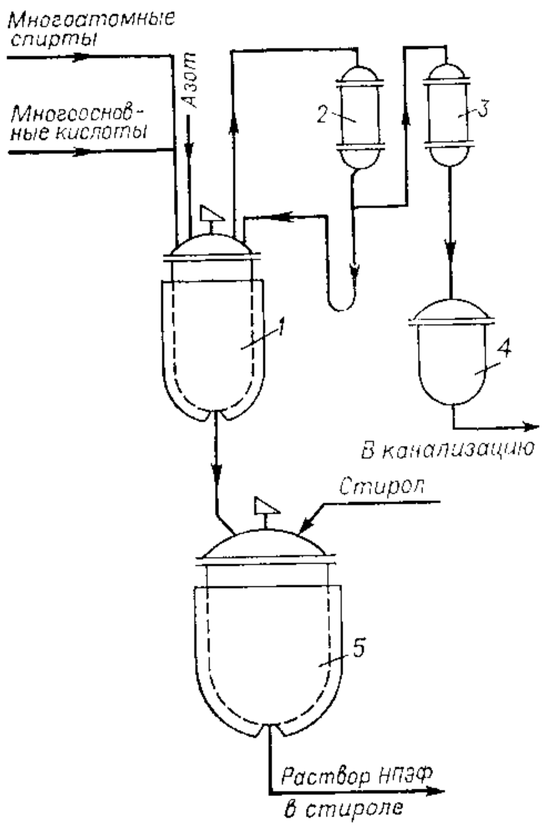


Рис. XIV. 1. Схема производства полиэфирмалеинатов:
1—реактор; *2*, *3*—холодильники; *4*—приемник; *5*—смеситель.

Для предотвращения преждевременной сополимеризации в смесителе и при последующем хранении в композицию вводят 0,01—0,02% гидрохинона. После 2—4-часового перемешивания и охлаждения однородную прозрачную смесь фильтруют и сливают в тару.

Полиэфиракрилаты. Полиэфиракрилаты (ПЭА) получают одностадийным способом — поликонденсацией смеси насыщенных дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов в присутствии метакриловой кислоты в среде ароматического углеводорода (30%-ные растворы) при 80—140 °С. Катализаторами реакции служат органические сульфокислоты (бензол- и *п*-толуолсульфокислота, катионит КУ-2) в количестве до 4%. Предотвращение полимеризации метакриловой кислоты и образующегося полиэфира на стадии синтеза смолы достигается введением ингибитора (гидрохинона, бензохинона, $CuCl_2$). Ниже указаны типовые рецептуры полиэфиракрилатов, моль:

	I	II	III	IV	V	VI
Метакриловая кислота	2	2	2	2	2	2
Фталевый ангидрид	1	1	1	1	—	—
Адипиновая кислота	—	—	—	—	—	1
Себациновая кислота	—	—	—	—	1	—
Этиленгликоль	2	—	—	—	—	—
Пропиленгликоль	—	2	—	—	—	—
Диэтиленгликоль	—	—	—	2	—	2
Триэтиленгликоль	—	—	2	—	2	—

Технологический процесс получения полиэфиракрилатов осуществляется по схеме, подобной применяемой в производстве полиэфирмалеинатов (см. рис. XIV. 1), однако реакция протекает в более мягких условиях при умеренных температурах. Мягкие условия позволяют избежать полимеризации ПЭА. Образующаяся

в процессе реакции вода удаляется при непрерывном перемешивании путем азеотропной отгонки с кипящим растворителем (бензол, толуол и др.). Выход и качество целевого продукта зависят от чистоты исходных компонентов и растворителя, типа применяемого катализатора, концентрации реагентов и от метода очистки синтезированного ПЭА. Так как при проведении процесса азеотропным методом соотношение компонентов может нарушаться за счет уноса метакриловой кислоты парами растворителя (это приводит к получению кислых ПЭА), в реакцию вводят 30—50%-ный избыток метакриловой кислоты.

Реакцию этерификации контролируют как по количеству выделившейся воды, так и по изменению содержания непрореагировавших кислот. Об окончании процесса судят по прекращению выделения воды, отгоняемой из реактора.

Полученный раствор ПЭА нейтрализуют раствором соды, а затем отмывают водой до нейтральной реакции. После этого отделяют водный слой и раствор ПЭА в растворителе сушат безводным сульфатом натрия. По окончании сушки отгоняют растворитель в вакууме при температуре 50—70 °С и фильтруют ПЭА.

ПЭА имеют окраску от светло-желтой до темно-коричневой в зависимости от содержания побочных смолообразных продуктов. Для получения бесцветных продуктов проводят очистку растворов ПЭА адсорбционным методом, пропуская раствор через колонны с активированной окисью алюминия.

ПЭА — большой класс разнообразных продуктов, различающихся химическим строением, молекулярной массой (размером сложноэфирного блока) и свойствами. В общем виде их строение может быть представлено формулой:

$$n\text{HOCORCOOH} + (n+1)\text{HOR'OH} + 2n\text{CH}_2{=}\text{C(CH}_3\text{)COOH} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{CH}_2{=}\text{C(CH}_3\text{)COORO[--CORCOOR'O--]}_n\text{OC(CH}_3\text{)C}{=}\text{CH}_2 + 2(n+1)\text{H}_2\text{O}$$

где R — остаток дикарбоновой кислоты, R′ — остаток двухатомного спирта.

ПЭА имеют концевые метакрилатные группы. Это жидкие или низкоплавкие смолообразные продукты с молекулярной массой 350—5000. Наибольшее применение нашли ПЭА с $n=1$ и молекулярной массой 350—600.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

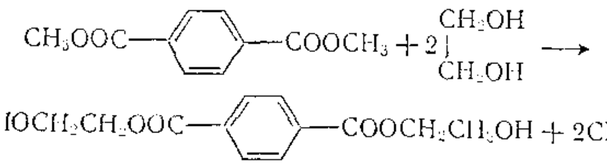
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) можно получить тремя различными способами:

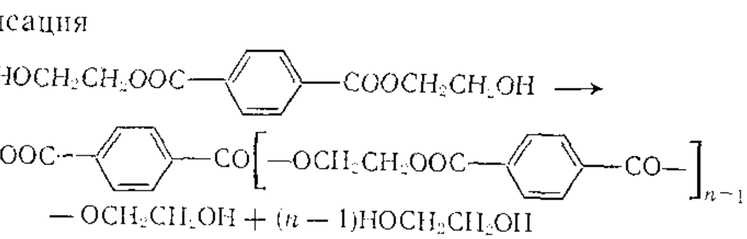
1) переэтерификацией диметилтерефталата и этиленгликоля;
2) прямым взаимодействием терефталевой кислоты и этиленгликоля;
3) реакцией дихлорангидрида терефталевой кислоты и этиленгликоля.

В промышленности наибольшее применение нашел первый способ. Технологический процесс производства ПЭТФ из диметилтерефталата и этиленгликоля состоит из следующих стадий:

переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем, поликонденсация дигликольтерефталата, охлаждение и измельчение полимера (рис. XIV.2). При получении ПЭТФ протекают следующие реакции:

переэтерификация





поликонденсация

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

Диметилтерефталат	80
Этиленгликоль	100
Ацетат цинка	0,01

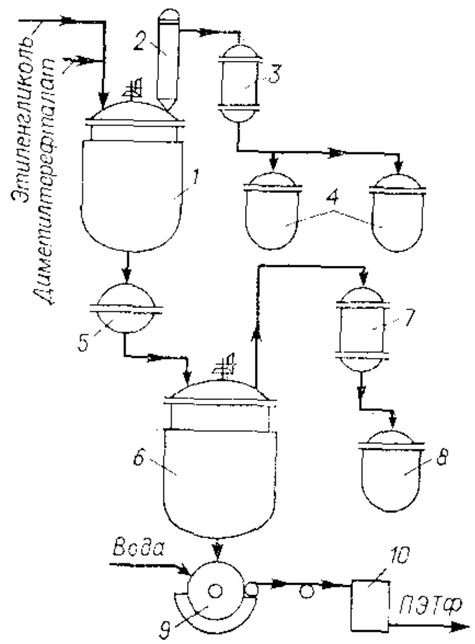


Рис. XIV.2. Схема производства *полиэтилентерефталата:*

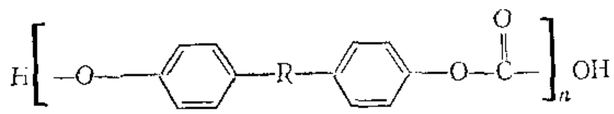
1, 6 — реакторы; *2* — насадочная колонна; *3, 7* — холодильники; *4, 8* — приемники; *5* — фильтр; *9* — охлаждаемый барабан; *10* — рубильный станок.

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

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

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИКАРБОНАТА

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



где R — алкановый радикал линейного или разветвленного строения.

Основными промышленными способами получения ПК являются:

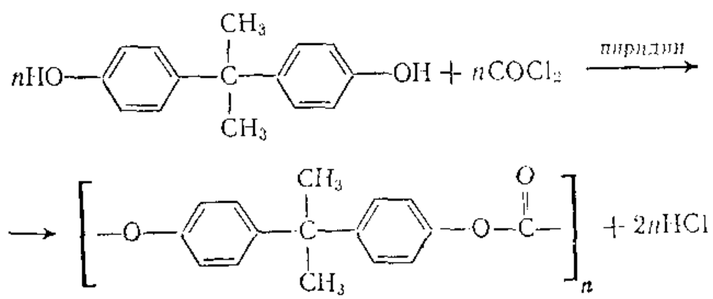
1) фосгенирование бисфенолов в органическом растворителе в присутствии третичных органических оснований, связывающих соляную кислоту — побочный продукт реакции (способ поликонденсации в растворе);

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

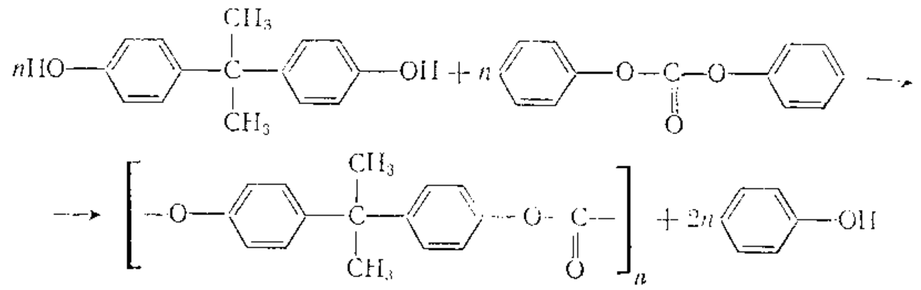
3) переэтерификация ароматических эфиров угольной кислоты (диарилкарбонатов) бисфенолами (способ поликонденсации в расплаве).

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

Способ фосгенирования:



Способ переэтерификации:



Способ поликонденсации в растворе (в среде пиридина или смеси пиридина с метиленхлоридом) и способ межфазной поликонденсации (одна фаза — водно-щелочной раствор бисфенола, другая фаза — метиленхлорид, гептан, дибутиловый эфир и другие растворители, не смешивающиеся с водой) осуществляются при невысокой температуре и дают возможность получать ПК с различными значениями молекулярной массы. Но в каждом из них применяются разбавленные растворы компонентов и поэтому приходится пользоваться аппаратурой большого объема, регенерировать органические растворители и подвергать очистке промывные воды.

Способ переэтерификации обеспечивает получение ПК повышенной чистоты и не нуждается в применении растворителей, но он обладает меньшей универсальностью в сравнении с предыдущими способами (получается ПК с невысокой молекулярной массой), протекает только при высоких температурах (250—300 °С) и при использовании особо чистых компонентов, что значительно удорожает сырье.

Экономическое сравнение всех способов производства ПК показывает, что наиболее экономичным является способ межфазной поликонденсации. В этом случае процесс получения ПК является двухстадийным. На первой стадии образуется олигомерный продукт с концевыми группами хлоругольной кислоты, который на второй стадии участвует в дальнейшей реакции поликонденсации и превращается в полимер. Известны периодические, полунепрерывные и непрерывные процессы.

Технологический процесс получения ПК периодическим методом состоит из следующих стадий: фосгенирование ДФП, промывка раствора полимера, осаждение полимера и выделение его из суспензии, сушка полимера и регенерация растворителей (рис. XIV. 3).

В реактор *1*, снабженный лопастной мешалкой (8—12 об/с), загружают 10%-ный щелочной раствор ДФП, метиленхлорид, катализатор (соль четвертичного аммониевого основания), а затем в перемешиваемую смесь при 20—25 °С вводят фосген. Поликонденсацию проводят в течение 7—8 ч в атмосфере азота или аргона, так как феноляты окисляются кислородом воздуха. Выделяющееся тепло реакции отводится при помощи холодной воды, подаваемой

в рубашку реактора, и с испаряющимся метиленхлоридом, который после конденсации в холодильнике *2* возвращается в реактор.

Полимер по мере образования растворяется в метиленхлориде. Вязкий 10%-ный раствор поступает в промыватель *3*, где при перемешивании нейтрализуется раствором соляной кислоты и разделяется на две фазы. Водную фазу, содержащую растворенный хлорид натрия, отделяют и сливают в линию сточных вод. Органическую фазу многократно промывают водой (водную фазу

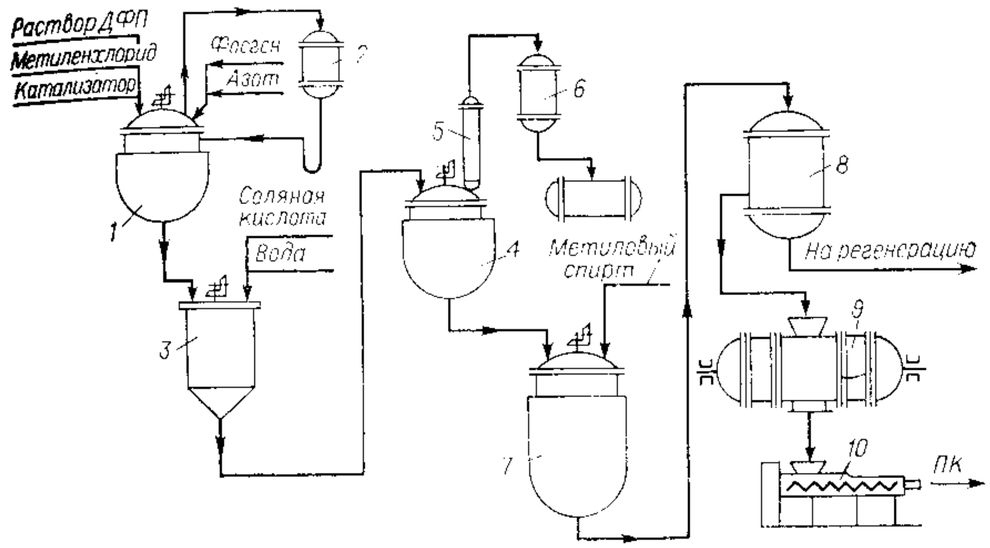


Рис. XIV. 3. Схема производства поликарбоната периодическим методом:
1 — реактор; *2*, *6* — холодильники; *3* — промыватель; *4* — аппарат для обезвоживания; *5* — насадочная колонна; *7* — осадитель; *8* — фильтр; *9* — сушилка; *10* — гранулятор.

после каждой промывки отделяют) и подают на обезвоживание в аппарат *4*. Пары воды проходят через насадочную колонну *5*, конденсируются в холодильнике *6* и поступают в сборник воды. Раствор ПК подается в осадитель *7*, в котором ПК осаждают метиловым спиртом или ацетоном. Из суспензии ПК отделяют на фильтре *8* и в виде порошка направляют в сушилку *9*, а затем в гранулятор *10* для получения гранул. Гранулы либо бесцветные, либо имеют цвет до светло-коричневого. Смесь растворителя и осадителя поступает на регенерацию.

При непрерывном методе производства ПК (рис. XIV. 4) все компоненты — водный раствор дифенолята натрия, получаемый растворением бисфенола в водной щелочи, метиленхлорид и фосген — через дозаторы непрерывно поступают в первый реактор *1* каскада реакторов. Быстрое перемешивание обеспечивает протекание реакции. Образующийся олигомер перетекает в реактор *2* и затем в реактор *3*. Во всех реакторах температура поддерживается в пределах 25—30 °С. В реактор *3* для углубления процесса поликонденсации и получения полимера высокой

молекулярной массы вводится катализатор (водный раствор алкиларилхлорида аммония).

Реакционная смесь, состоящая из водной и органической фаз, поступает в аппарат *4* для непрерывного разделения. Водная фаза подается на очистку, а раствор ПК в метиленхлориде промывается водой в экстракционной колонне *5* и отделяется от воды в аппарате *6*. Промытый раствор полимера проходит отгонную

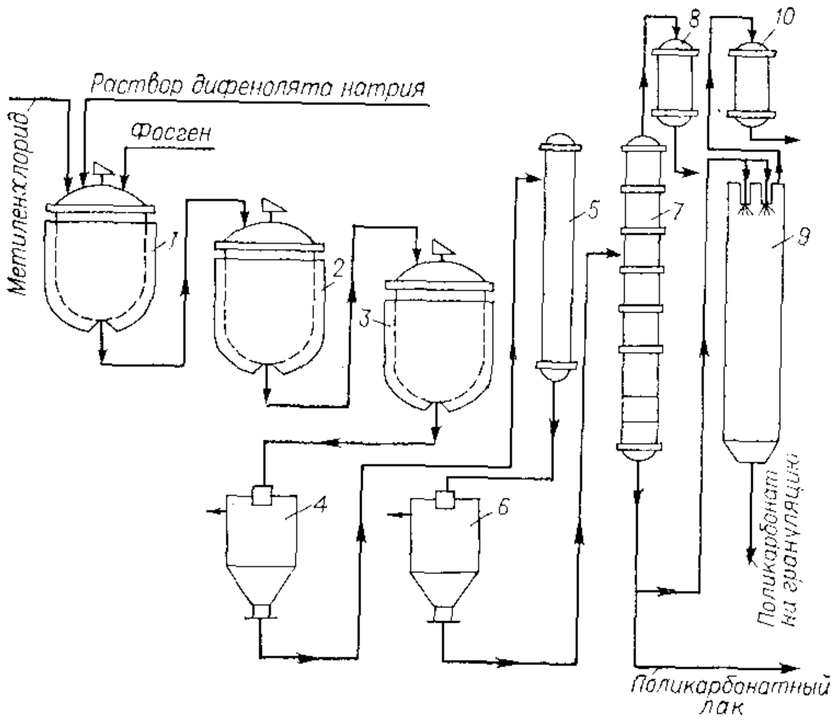


Рис. XIV.4. Схема производства поликарбоната непрерывным методом:

1, 2, 3—реакторы; *4, 6*—аппараты для разделения; *5*—экстракционная колонна; *7*—отгонная колонна; *8, 10*—холодильники; *9*—осадительная колонна

колонну *7* для отделения остатка воды в виде азеотропной смеси вода-метиленхлорид, пары которой охлаждаются в холодильнике *8* и поступают на разделение.

Обезвоженный раствор ПК в метиленхлориде после охлаждения в теплообменнике и фильтрования (фильтр на схеме не показан) поступает для слива в тару (при использовании в качестве лака при получении пленок и покрытий) или после подогрева до 130 °С под давление 6 МПа с помощью форсунки подается в осадительную колонну *9*. В этой колонне вследствие снижения давления до атмосферного и испарения метиленхлорида ПК выделяется в виде порошка и осаждается в нижнюю часть колонны. Пары метиленхлорида поступают на конденсацию в холодильник *10*, а порошок полимера — на грануляцию.

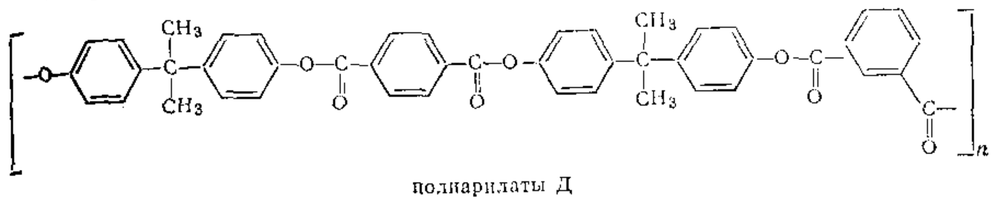
ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИАРИЛАТОВ

Полиарилаты (ПАР) — полиэфиры двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот. В промышленности ПАР получают из дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов двумя способами:

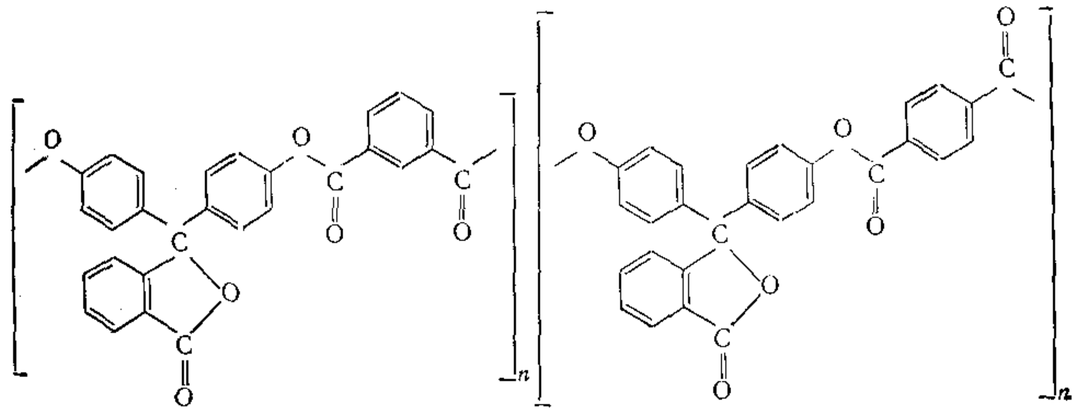
1) поликонденсацией компонентов в инертной среде в высококипящем растворителе;

2) межфазной поликонденсацией компонентов при комнатной температуре.

В отечественной промышленности в качестве исходного сырья применяют ДФП и дихлорангидрид терефталевой и изофталевой кислот (полиарилаты Д), фенолфталеин и дихлорангидрид терефталевой или изофталевой кислот (полиарилаты Ф). Строение полиарилатов представлено ниже:



полиарилаты Д



полиарилат Ф-1

полиарилат Ф-2

Поликонденсация в растворителе. Поликонденсация в высококипящем растворителе (дитолилметане, трихлорбензоле, α-хлорнафталине, соволе, дииле) в токе инертного газа протекает при 180—220 °С в течение 5—12 ч. Температура и продолжительность реакции зависят от природы реагирующих веществ и растворителя, а также от концентрации растворов. Растворитель оказывает существенное влияние на молекулярную массу и на структуру образующегося полимера. При проведении реакции фенолфталеина с дихлорангидридом изофталевой или терефталевой кислоты в среде дифенила или дитолилметана концентрация компонентов составляет 0,6—1 моль/л, исходные компоненты находятся в растворе, а образующиеся полимеры выпадают в осадок. При использовании хлорированных растворителей (совола,

α-хлорнафталина) концентрация растворов повышается до 2—5 моль/л и образующиеся полимеры находятся в растворе.

Из суспензий ПАР выделяют фильтрованием и последующей промывкой или экстракцией высококипящего растворителя, используемого для получения полимера. Растворы охлаждают до получения суспензии или осаждают в осадитель. И в этих случае полимер выделяют из образующейся суспензии, промывают и сушат. Молекулярная масса ПАР составляет 30 000—100 000.

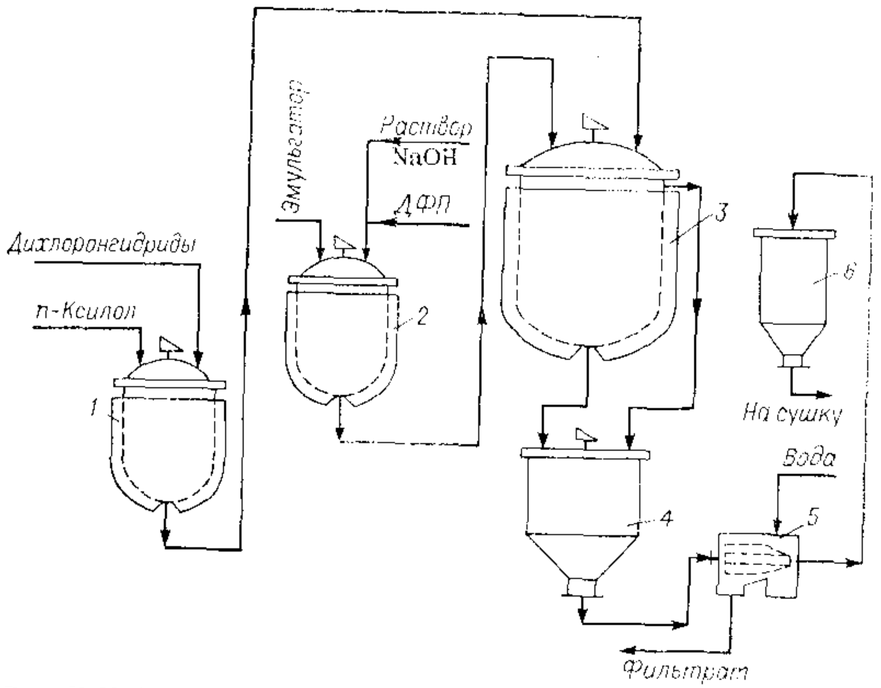


Рис. XIV. 5. Схема производства полиарилатов периодическим методом:

1 — аппарат для приготовления раствора дихлорангидридов; *2* — аппарат для приготовления раствора бисфенола; *3* — реактор; *4* — сборник суспензии; *5* — центрифуга; *6* — сборник влажного порошка.

Межфазная поликонденсация. Межфазная поликонденсация протекает на границе раздела фаз, образующейся при сливании раствора дихлорангидрида дикарбоновой кислоты (или смеси дихлорангидридов разных дикарбоновых кислот) в органическом растворителе (раствор I) с водно-щелочным раствором двухатомного фенола (раствор II). В промышленности этот процесс осуществляют следующим образом. В аппарате *1* (рис. XIV.5) готовят раствор I из дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот в *п*-ксилоле, а в аппарате *2* — раствор II из ДФП, водного раствора едкого натра и эмульгатора. Профильтрованные растворы подают в реактор *3*, где при 20—25 °С и перемешивании мешалкой в течение 20—40 мин происходит реакция поликонденсации, сопровождающаяся выделением

полимера в виде порошка. Суспензию собирают в сборнике *4*, порошок полимера отделяют на центрифуге *5*, многократно промывают его водой, переводят в сборник влажного порошка *6* и подают на сушку в сушилку с кипящим слоем. Высушенный мелкодисперсный порошок поступает на упаковку или на грануляцию.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИЭФИРОВ

Большинство веществ, используемых в производстве сложных полиэфиров, обладает малой летучестью. Среди многоатомных спиртов наибольшей токсичностью обладают этиленгликоль (предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений 0,1 мг/м³), особенно при попадании внутрь организма. При воздействии паров происходит раздражение глаз и верхних дыхательных путей. Все многоатомные спирты горючи, их температура вспышки не менее 120 °С (этиленгликоль 120 °С, диэтиленгликоль 135 °С и т. д.). Пределы взрываемости в смеси с воздухом не более 6,5% (об.) (этиленгликоль 3,8—6,4%, диэтиленгликоль 0,62—0,8% и т. д.). Многоатомные фенолы, подобно фенолу, раздражают дыхательные пути и кожу, вызывая дерматиты.

Дикарбоновые кислоты, особенно малеиновый и фталевый ангидриды, обладают резким раздражающим действием при попадании на кожу. Пары их токсичны (предельно допустимая концентрация 1 мг/м³), раздражающе действуют на слизистую оболочку глаз и дыхательных путей. Более опасны хлорангидриды кислот из-за своей высокой реакционности и выделения хлористого водорода при контакте с водой, влагой воздуха и кожей.

Особенную опасность для людей представляет фосген, являющийся отравляющим веществом удушающего действия. Это бесцветный газ с запахом прелого сена. Предельно-допустимая в воздухе концентрация его производственных помещений 0,5 мг/м³.

Среди ПЭФ наиболее опасными являются полиэфирмалеинаты, которые содержат в своем составе стирол, пары которого оказывают наркотическое и раздражающее действие, и метилметакрилат, вызывающий раздражение кожи и слизистой оболочки глаз. Пожарная опасность НПЭФ определяется природой мономера, входящего в его состав. Перекисные и гидроперекисные инициаторы, применяемые при отверждении НПЭФ, являются взрыво- и огнеопасными веществами. Их хранят в изолированных помещениях при температуре не выше 25 °С. В сухом состоянии они наиболее опасны, так как могут разлагаться со взрывом при ударах, растирании, нагревании, соприкосновении с сильными кислотами и восстановителями. Поэтому, перекись бензоила хранится во влажном состоянии, перекись метилэтилкетона — в виде 50%-ной пасты в пластификаторе, гидроперекись изопропилбензола — в таре из полиэтилена или темного стекла. Применяемые ускорители (диметиланилин, нафтенат

кобальта) хранят в стеклянных бутылях или алюминиевой таре. Они горючи и токсичны.

Работы с НПЭФ следует проводить в помещениях с общей приточно-вытяжной вентиляцией и с местной вентиляцией в местах наибольшей концентрации токсичных летучих веществ (прессы, термокамеры, участки для контактного формования изделий и т. п.). Работающие должны пользоваться спецодеждой (халаты, комбинезоны, фартуки и др.), резиновыми перчатками или специальными смазками на основе ПВС или казеина. При попадании смол на кожу необходимо их удалить куском ваты, ткани или бумаги, а затем промывать участок кожи теплой водой с мылом или 5%-ным раствором соды и смазать питательным кремом.

Цехи по производству и переработке НПЭФ должны отвечать требованиям, предъявляемым к взрыво- и пожароопасным производствам: они снабжаются средствами пожаротушения, взрывобезопасным электрооборудованием и осветительной арматурой.

Насыщенные ПЭФ и отвержденные НПЭФ в обычных условиях нетоксичны, невзрывоопасны и не оказывают вредного действия на организм человека. Только при их разложении (температура 300—400 °С) выделяются токсичные вещества, вызывающие раздражение глаз и верхних дыхательных путей. Все ПЭФ и особенно ПАР являются хорошими диэлектриками. При пересыпании и грануляции порошков, а также при изготовлении, сушке и перемотке пленок, возникают заряды статического электричества до 1000—2000 В. Поэтому при работе с ними необходимо заземлять оборудование и коммуникации. Следует заботиться о чистоте рабочих помещений, проводить их влажную уборку для удаления пыли и предупреждения образования взрывоопасных пылевоздушных смесей.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

НПЭФ в неотвержденном состоянии чаще всего являются вязкими жидкостями, которые разбавляют мономерами. Ниже приведены свойства полиэфирмалеината марки ПН-1 и полиэфиракрилата марки МГФ-9:

	ПН-1	МГФ-9
Плотность при 20 °С, кг/м³	1130—1160	1160—1170
Кислотное число, мг КОН/г	23—30	—
Эфирное число, мг КОН/г	—	333
Вязкость при 20 °С		
мПа·с	500—700	—
мм²/с	—	100—150
Содержание стирола, %	32—34	—

Полиэфирмалеинат марки ПН-1 получают из малеинового ангидрида, фталевого ангидрида и диэтиленгликоля (рецептура III на стр. 241), полиэфиракрилат марки МГФ-9 — из метакриловой кислоты, фталевого ангидрида и триэтиленгликоля (рецептура III на стр. 242).

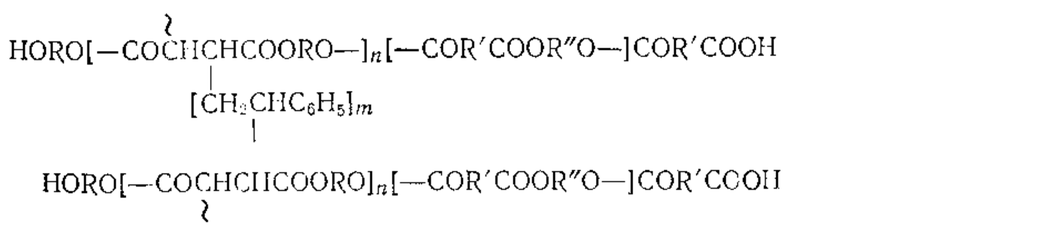
Для ПЭА предложена схема упрощенных названий, состоящих из начальных букв исходных компонентов в такой последовательности; М — (метакриловая кислота); Г (гликоль), Д (диэтиленгликоль) или Т (триэтиленгликоль); Ф (фталевая кислота), А (адипиновая кислота) или С (себациновая кислота). Степень полимеризации обозначают цифрой, которая отделяется от сокращенного буквенного наименования дефисом. Например, МДФ-1 — марка ПЭА, полученного из метакриловой кислоты, диэтиленгликоля и фталевого ангидрида. Некоторые промышленные марки ПЭА сохранили старые условные названия: МГФ-9, ТГМ-3, ТМГФ-11.

Важнейшим свойством НПЭФ является способность к отверждению при добавлении мономеров и инициаторов радикального типа. Чаще всего применяют мономеры: стирол, метилметакрилат, диаллилфталат, диаллилмалеинат, триаллилцианурат. ПЭА, обладающие молекулярной функциональностью $F = 4$, способны к трехмерной полимеризации и без добавления мономеров.

Инициаторами горячего отверждения (60—120 °С) являются перекись бензоила, перекись лауроила, перекись метилэтилкетона, гидроперекись изопропилбензола и др. Для холодного отверждения (10—30 °С) применяют смеси перекиси бензоила и гидроперекиси изопропилбензола с диметиланилином, перекиси циклогексанона, метилэтилкетона или гидроперекиси изопропилбензола с нафтенатом кобальта и др.

НПЭФ могут отверждаться под действием различных видов облучения: ИК- и УФ-лучей, ускоренных электронов, γ-излучения.

Строение наиболее распространенных и дешевых полиэфирмалеинатов, отвержденных стиролом, представлено ниже:



В реальных условиях отверждения все раскрытые связи не могут соединиться с образованием одной гигантской трехмерной макромолекулы из-за реакций обрыва, стерических препятствий в вязкой и твердой среде и деструктивных процессов, протекающих под влиянием радикалов. Возникают пространственные агрегаты, отличающиеся размером и числом химических связей, их соединяющих (рис. XIV.6). Степень неоднородности пространственной структуры оказывает влияние на механические и физические (диффузия, сорбция и др.) свойства материалов.

НПЭФ применяют чаще всего в сочетании с наполнителями и различными добавками (пигменты и красители, разбавители и

пластификаторы и т. п.). Бо́льшая часть их перерабатывается в виде композиций, армированных стекловолокнистыми наполнителями. Без наполнителей НПЭФ используются редко. Рецептуры некоторых композиций холодного отверждения на основе НПЭФ приведены ниже, ч.(масс.):

	I	II	III	IV
НПЭФ марки ПН-1	100	100	100	100
Перекись бензоила	—	—	1	—
Перекись метилэтилкетона, 50%-ная	1—2	—	—	—
Гидроперекись изопропилбензола	—	3—4	—	1
Нафтенат кобальта	1—3	6—9	—	—
Диметиланилин	—	—	0,02	0,02

При 20 °С через 20—60 ч после введения инициирующей системы образуются прочные изделия, приобретающие окончательные свойства через 2—3 недели. Ускорение процесса достигается термической обработкой при 80—100 °С в течение 3—6 ч.

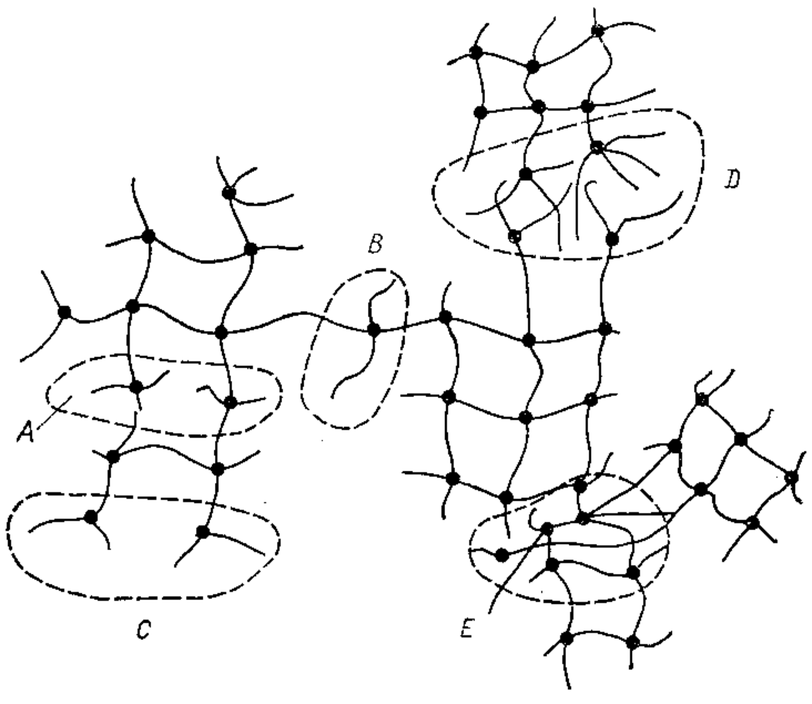


Рис. XIV.6. Схема структурных элементов сшитого полимера:

A — недостроенные участки трехмерного агрегата; *B* — межагрегатные цепи; *C* — периферические («хвостовые») цепи; *D* — места межагрегатных захватов за счет ван-дер-ваальсовых сил; *E* — переплетение цепей; ● — узловые атомы сетчатой структуры.

В зависимости от строения и молекулярной массы исходных НПЭФ и условий их отверждения получают как жесткие и полужесткие, так и эластичные материалы. Ниже в качестве примера указаны физико-механические свойства отвержденных НПЭФ марок ПН-1 и МА-3:

	ПН-1	МА-3
Плотность при 20 °С, кг/м³	1210—1250	1250—1290
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	40—65	45—60
изгибе	70—100	80—100
сжатии	90—140	100—180
Модуль упругости при изгибе, МПа	2200—2800	—
Ударная вязкость, кДж/м²	6—10	6—8
Твердость по Бринеллю, МПа	140—180	130—140
Температура размягчения по Вика, °С	80—110	120—140

НПЭФ марки МА-3 состоит из раствора смолы марки ПН-1 в смеси равных количеств смол ТГМ-3 и МГФ-9.

Ассортимент НПЭФ многообразен. Среди них имеются смолы общего назначения, смолы с повышенной теплостойкостью и пониженной горючестью, повышенной эластичностью, водо- и кислотостойкостью, пониженной токсичностью и улучшенной светопроницаемостью.

Растворы НПЭФ в мономере широко используются в качестве связующих для пропитки тканей (хлопчатобумажных, синтетических, стеклянных), в производстве слоистых пластиков (чаще всего, стеклопластиков). Из стеклопластиков изготовляют корпуса лодок, шлюпок, катеров и небольших судов, кожух и машин, контейнеры, химическую аппаратуру, трубы, спортинвентарь, детали автомобилей и самолетов. Листовые материалы (плоские и волнистые) находят применение в строительстве. Композиции, содержащие порошковые наполнители (стеклянное волокно, слюдяную и кварцевую муку, асбест и др.), пригодны для изготовления заливочных и прессовочных изделий для строительства, в электротехнике — в качестве электроизоляционных и герметизирующих материалов.

Некоторые марки НПЭФ широко применяют в качестве лаков для отделки мебели, корпусов телевизоров и радиоприемников. Покрытия отличаются высокой механической прочностью, твердостью, блеском, стойкостью к действию воды, масел, разбавленных кислот и щелочей.

НПЭФ широко используются в смесях с другими смолами: эпоксидными, кремнийорганическими, полиизоцианатами. Материалы, получаемые в результате совместного отверждения, имеют более высокие физико-механические свойства.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

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

ПЭТФ имеет молекулярную массу 15 000—30 000, температуру плавления 265 °С, плотность 1380 кг/м³. В твердом состоянии он может быть аморфным или кристаллическим. Если расплав

быстро охладить, то полимер становится аморфным и прозрачным, но способным к кристаллизации при температурах выше 80 °С. Температура стеклования полимера в аморфном состоянии 67 °С, а в кристаллическом 81 °С.

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

Пленки из ПЭТФ получают экструзионным методом, который включает три стадии: экструзию из расплава и получение аморфной пленки, плоскостную двухосную ориентацию, кристаллизацию пленки. Выпускают пленки толщиной от 10 до 250 мкм при ширине до 2000 мм и более. В зависимости от степени ориентации они имеют различную механическую прочность.

Одной из важнейших особенностей полиэтилентерефталатной пленки (лавсановой пленки) является сочетание высокой механической прочности, стойкости к действию влаги, малой разнотолщинности с хорошими диэлектрическим свойствами в широком интервале температур (от —20 до 80 °С). Хрупкость не появляется даже при —50 °С и пленку можно использовать до 175 °С. Ниже приведены свойства полиэтилентерефталатной пленки (I) и поликарбоната (II):

	I	II
Плотность, кг/м³	1380	1200
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	120—185	60—74
изгибе	—	90—100
сжатии	—	80—90
Относительное удлинение при разрыве, %	50—70	50—100
Ударная вязкость, кДж/м²	70—90	120—140
Твердость по Бринеллю, МПа	—	100—110
Водопоглощение, %	0,3	0,3—0,4
Морозостойкость, °С	—50	—100
Теплостойкость по Мартенсу, °С	—	115—130
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,1—3,2	2,6—3,1
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,002—0,003	0,003
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	10^{12}	10^{15}
объемное, Ом·м	10^{14}—10^{15}	10^{14}
Электрическая прочность, МВ/м	140—180	100

Пленки применяют в качестве электроизоляции кабелей и обмотки электрических машин, для изготовления чертежных и светокопировальных материалов, лент для пишущих машин и клейких лент. Благодаря своей прозрачности (пленка пропускает до 90% света видимой части спектра) она находит применение для замены стекла в парниках, оранжереях и различных промышленных сооружениях.

Механическая прочность полиэтилентерефталатной пленки, почти втрое превышающая прочность пленок из целлофана и ацетилцеллюлозы и в 10 раз — из полиэтилена, позволяет использовать ее в качестве упаковочного материала, для изготовления фото- и кинопленки, декоративных (металлизированных) материалов.

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

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКАРБОНАТА

Поликарбонат (дифлон) — твердый термопластичный полимер с молекулярной массой 28 000—200 000. Выпускается в виде белого порошка и гранул, хорошо растворяется в хлорированных углеводородах, диоксане, диметилформамиде. Вследствие большой жесткости макромолекул и ограниченного вращения ароматических циклов ПК имеет слабую тенденцию к кристаллизации. Изделия, полученные охлаждением расплава или быстрым испарением растворителя из раствора, содержат от 10 до 15% кристаллической фазы. Большая степень кристалличности (до 40%) достигается длительной выдержкой ПК при 180—190 °С, т. е. выше его температуры стеклования, равной 149 °С.

Температура плавления ПК 220—230 °С, разлагается он при температурах более 320 °С. ПК относится к группе самозатухающих полимеров.

Выпускают ПК стабилизированным и нестабилизированным. Стабилизаторами являются фосфорорганические соединения, например три(*п*-нонилфенил)фосфит (фосфит НФ), добавляемый в количестве 0,5—1%. Они повышают показатель текучести расплава ПК, внешний вид и физико-механические свойства изделий.

ПК перерабатывается в изделия всеми способами: литьем под давлением, экструзией, прессованием и отливкой из растворов. Все изделия отличаются стабильностью размеров, не деформируются при длительном нагревании вплоть до температуры 135 °С и остаются гибкими до — 75 °С. Они устойчивы к действию воды, растворов солей, разбавленных кислот, углеводородов и спиртов.

ПК характеризуется комплексом высоких физико-механических показателей (см. стр. 256).

Важным свойством изделий из ПК является стойкость к ударным нагрузкам в широком интервале температур, например, при

—40 °С она такая же, как при комнатной температуре, и не изменяется до 70 °С, а при 100 °С уменьшается на 40%. Пленки и листы имеют высокую прочность к многократному изгибу, прозрачны, атмосферо- и светостойки.

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

Из ПК изготовляют корпуса бытовых электроприборов, пищущих машин, счетных и копировальных аппаратов, ЭВМ, коробки для магнитофонных лент, электрические распределительные коробки, детали электро- и радиотехнических приборов, краны, насосы и вентиляторы. Листовые материалы используются в качестве стекол, смотровых окон, линз и т. п.

Стеклонаполненный ПК (25% рубленого стеклянного волокна — дифлон СТН) имеет прочностные характеристики более высокие, чем ненаполненный. Например, разрушающее напряжение при растяжении 90—110, при изгибе 150—200 и сжатии 120—140 МПа. В 2,5 раза возрастает его жесткость и значительно увеличивается сопротивление ползучести под нагрузкой.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАРИЛАТОВ

ПАР, благодаря наличию в основной цепи ароматических циклов, характеризуются высокой теплостойкостью, химической стойкостью, механической прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами:

	Д	Ф
Плотность, кг/м³	1197—1217	1168—1217
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	45—90	35—50
изгибе	50—120	45—65
сжатии	80—120	60—90
Относительное удлинение при разрыве, %	10—20	15—20
Ударная вязкость, кДж/м²	30—100	18—25
Твердость по Бриннелю, МПа	190—300	180—250
Водопоглощение, %	0,15—0,20	0,05—0,10
Температура, °С		
размягчения по Вика	210	268—280
плавления	250—285	300—340
разложения	450	500
Верхний предел рабочих температур, °С	155—180	200—250
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·°С)	1,13—1,21	—
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,20—0,23	—
Морозостойкость, °С	—100	—100
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,6—3,9	4,0—4,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,018	0,015—0,02
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	$6{,}5\cdot10^{12}$—$1{,}5\cdot10^{13}$	$4{,}6\cdot10^{13}$—$5{,}5\cdot10^{13}$
объемное, Ом·м	$4{,}4\cdot10^{12}$—$5{,}0\cdot10^{12}$	$5{,}0\cdot10^{13}$—$8{,}5\cdot10^{13}$
Электрическая прочность, МВ/м	17—18	17—18

Отличительной особенностью ПАР является незначительное изменение диэлектрических свойств в широком диапазоне температур от — 60 до 200 °С.

ПАР марок Д растворяются в тетрахлорэтане и смесях тетрахлорэтана с фенолом (60 : 40 или 80 : 20); в спиртах и в алифатических углеводородах не растворяются и не набухают. ПАР марок Ф хорошо растворяются в хлорированных алифатических и ароматических углеводородах.

ПАР длительно устойчивы к действию минеральных и органических кислот, разбавленных растворов щелочей, масел и различных видов топлива, к УФ- и ионизирующему излучениям. Они горят, но самозатухают при выносе из огня.

ПАР перерабатывают методами литья под давлением и экструзии. ПАР применяют в качестве антифрикционных, абразивостойких и уплотнительных материалов в электро- и радиотехнической промышленности, приборостроении. На основе ПАР готовят лаки, связующее для стеклопластиков, пленочные материалы (конденсаторная и обмоточная пленка и др.), клеи и покрытия.

Полиарилатные пленки толщиной 20—100 мкм, полученные методом полива из 10—15%-ного раствора в метиленхлориде, и толщиной 6—20 мкм, изготовленные методом экструзии с последующей ориентацией, бесцветные и светло-желтого цвета используются в электро- и радиотехнической промышленности, а также в приборостроении в качестве межобмоточной изоляции высоковольтных трансформаторов и электромашин, изоляции проводов и высоковольтных кабелей. Они имеют следующие характеристики:

Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	65—120
Относительное удлинение при разрыве, %	10—30
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,5—3,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,01—0,02
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$8\cdot10^{14}$—$1\cdot10^{15}$
Электрическая прочность, МВ/м	100—200

Лаки, представляющие собой 5—10%-ные растворы ПАР марок Д в тетрахлорэтане или смеси тетрахлорэтана с фенолом (80 : 20), используются для получения антикоррозионных покрытий по алюминиевым, латунным и стальным строительным конструкциям, электроизоляционных покрытий по проводам, антифрикционных покрытий по трущимся поверхностям, абразивостойких покрытий и материалов для авиационной, автомобильной промышленности и сельскохозяйственной техники.

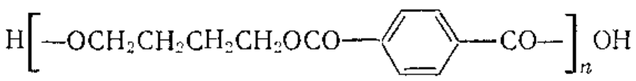
Для облегчения переработки (снижение температуры, повышение текучести) ПАР модифицируют введением пластификаторов как низкомолекулярных — высококипящих органических веществ (совол, эфиры фталевой и фосфорной кислот), так

и специальных высокомолекулярных — ПЭФ на основе себациновой кислоты и фенолфталеина и др. В ПАР можно вводить до 30—40% наполнителей (тальк, кварцевая мука), которые также облегчают переработку полимеров, не снижая механической прочности и термостойкости (изделия не растрескиваются при многократном термическом ударе от —60 до 250 °С).

Термореактивные модифицированные ПАР применяются для изготовления термостойких стеклопластиков, пригодных для работы при повышенных температурах (200—250 °С) и сохраняющих при этом высокую механическую прочность (до 150 МПа).

НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

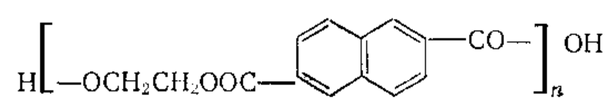
Полибутилентерефталат (ПБТФ) получают по схеме, близкой к получению ПЭТФ, из диметилтерефталата и тетраметиленгликоля (бутандиола-1,4). Его строение выражается общей формулой:



ПБТФ — кристаллический термопластичный полимер, плавящийся при температуре выше 225 °С и перерабатываемый в изделия методами литья под давлением и экструзии. Ненаполненный и наполненный стекловолокном ПБТФ применяется в электро- и радиотехнической промышленности, автомобилестроении, текстильной и мебельной промышленности. Свойства ПБТФ представлены ниже:

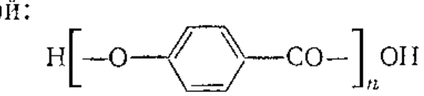
	ПБТФ	ПЭНФ ((пленка)	ПОБ
Плотность, кг/м³	1310	1407	1440
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	56—58	280	17—19
изгибе	25—30	—	39—40
сжатии	90	—	110
Относительное удлинение, %	300	80	0,4—0,5
Водопоглощение, %	0,08	0,4	0,02
Температура стеклования, °С	—	113	—
Температура, плавления, °С	225	273	425
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,16	—	3,4—3,8
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,002	—	0,0025
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$4 \cdot 10^{14}$	—	10^{14}
Электрическая прочность, МВ/м	17	—	26—30

Полиэтиленнафталинат (ПЭНФ) получают из этиленгликоля и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты. Его строение можно представить следующей формулой:



ПЭНФ — кристаллический термопластичный полимер с высокой температурой плавления. Он обладает высокой прочностью, выдерживает действие кипящей воды и стоек при нагревании в кислых и щелочных средах. ПЭНФ — электроизоляционный материал, пригодный для изготовления обмоток трансформаторов и конденсаторов, изоляции проводов, а также пленки для звукозаписи, видеотехники, компьютеров.

Поли-*п*-оксибензоат (ПОБ) — линейный, кристаллический (на 90%) полимер, не плавящийся даже при 500 °С и не разлагающийся до 320 °С. Заметная потеря массы наблюдается лишь при 425 °С. Он не растворяется в растворителях. Строение ПОБ выражается формулой:



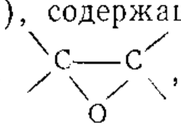
Для изготовления изделий порошок полимера помещают в металлическую форму и прессуют при 340—430 °С и давлениях 50—150 МПА.

Обычные методы переработки в изделия для ПОБ мало пригодны; используется метод изотермической ковки, аналогичный используемому в порошковой металлургии. Покрытия из ПОБ получают методом плазменного напыления. ПОБ имеет высокую рабочую температуру 315 °С (кратковременно возможен нагрев до 425 °С), повышенную теплопроводность [коэффициент теплопроводности 0,76 Вт/(м· °С)], большую жесткость, хорошие диэлектрические свойства, высокую химическую стойкость, малое водопоглощение, очень низкий линейный коэффициент термического расширения ($0{,}5 \cdot 10^{-5}$), самосмазывающие свойства.

ПОБ применяют для изготовления самосмазывающихся подшипников, деталей насосов и автомобильных двигателей, от которых требуется износостойкость, стабильность размеров и устойчивость к коррозии, в качестве электрической изоляции.

Глава XV

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Эпоксидные смолы (ЭС), содержащие в молекулах две или более окисные группы типа  , включают множество разнообразных соединений. Чаще всего они являются сравнительно низкомолекулярными полимерами (олигомерами), которые превращаются в неплавкое и нерастворимое состояние под влиянием веществ, химически с ними взаимодействующих (полиаминов, поликарбоновых кислот и их ангидридов, различных полимеров), и катализаторов (третичных аминов, металлорганических соединений и др.).

ЭС выпускают периодическим и непрерывным методами в виде жидких, твердых и эмульсионных продуктов. Основными среди них являются ароматические эпоксидные смолы, получаемые на основе дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина. Другими типами ЭС являются эпоксиновolачные, циклоалифатические и композиции эпоксидиановых смол с новолачными и резольными ФФС, ненасыщенными полиэфирами, фурановыми смолами, битумами и каучуками, поливинилацеталями, фторопластами, высокомолекулярными полиамидами, кремнийорганическими смолами.

Для отвержденных ЭС характерны высокие физико-механические свойства, хорошие диэлектрические показатели, высокая химическая стойкость, отличная адгезия ко многим металлам, неорганическим и органическим материалам, водостойкость.

Хотя объем производства ЭС невелик (0,5—1,5% от общего выпуска пластмасс), но значение их очень велико для многих отраслей промышленности. В 1975 г. производство ЭС составило, тыс. т:

США	120	ФРГ	15
Япония	30	ЧССР	4
Англия	15	ГДР	2

В СССР производство ЭС находится на уровне передовых европейских стран. ЭС хорошо себя зарекомендовали в качестве заливочных и пропиточных компаундов, покрытий и клеев, связующего для изготовления стеклопластиков и пресс-материалов. Потребителями ЭС являются радиоэлектроника и электротехника, судостроение, химическая и лакокрасочная промышленность.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Эпихлоргидрин (ЭХГ) $H_2C\!-\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!-CH\!-\!CH_2Cl$ (O) — бесцветная жидкость, неограниченно растворимая в воде, но растворимая во многих органических растворителях (ароматических и хлорированных углеводородах, кетонах, сложных эфирах, спиртах). Ниже указаны его физические характеристики:

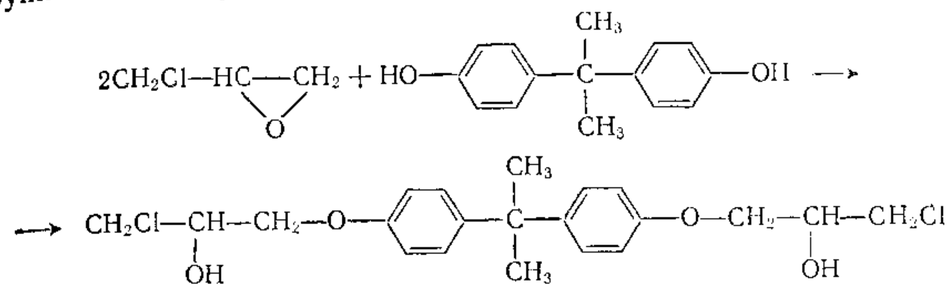
Плотность при 20 °С, кг/м³	1180
Показатель преломления n_D^{20}	1,4380
Температура кипения, °С	116
Температура плавления, °С	25,6
Вязкость при 25 °С, мПа·с	1,03

В промышленности ЭХГ получают из пропилена, который хлорируют до аллилхлорида, обрабатывают хлорноватистой кислотой до образования 1,3-дихлоргидрина глицерина и затем превращают в ЭПХ обработкой содой или щелочью.

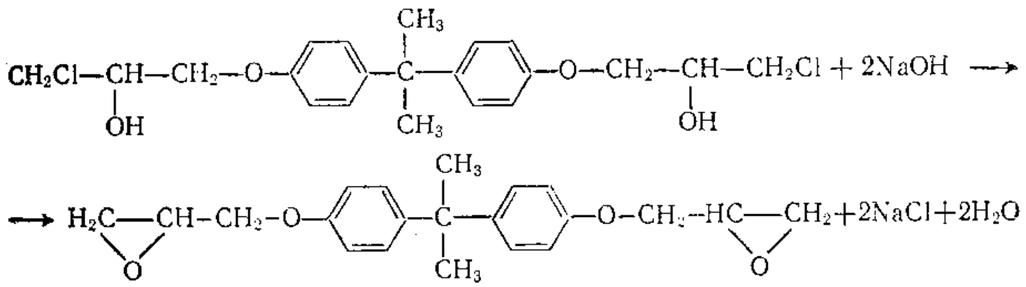
4,4′-Диоксидифенил-2-пропан (дифенилолпропан, диан, бисфенол А) см. стр. 240.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

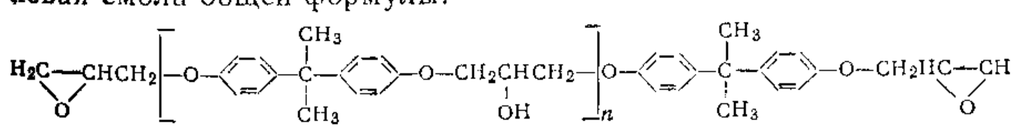
При нагревании ДФП и ЭХГ происходит взаимодействие эпоксигрупп ЭХГ с гидроксильными группами ДФП:



Присутствие неорганических оснований (например, NaOH) ускоряет эту реакцию. Образующийся дихлоргидриноглицериновый эфир ДФП содержит две вторичные гидроксильные группы, находящиеся в α-положении к атомам хлора. В щелочной среде происходит быстрое отщепление хлористого водорода, образуется диглицидиловый эфир ДФП с новыми концевыми эпоксигруппами:



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



где $n = 2 \div 7$.

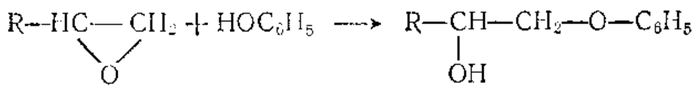
Эпоксидные смолы имеют концевые эпоксигруппы и вдоль цепи вторичные гидроксильные группы.

С увеличением степени поликонденсации n ЭС превращаются из вязких продуктов в полутвердые и хрупкие материалы. Они характеризуются эпоксидным эквивалентом — массой ЭС в граммах, приходящейся на одну эпоксигруппу. Эпоксидный эквивалент равен $^1/_2$ средней молекулярной массы. Применим также термин «эпоксидное число» — число эпоксидных групп, содержащихся в 100 г смолы.

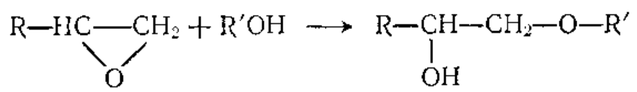
Эпоксисоединения отличаются большой реакционной способностью. Они реагируют со многими веществами, содержащими

подвижные атомы водорода (феноламн, спиртами, аминами, кисло-тами и т. п.).

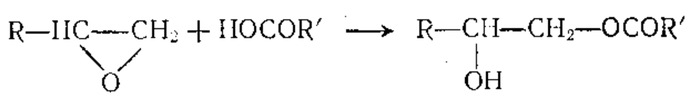
С феноламн образуются простые эфиры:



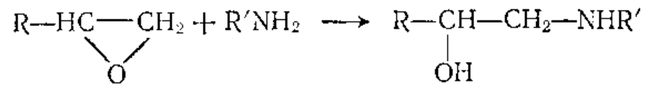
Со спиртами реакция протекает аналогично реакции с фено-лами:



С органическими кислотами возникают неполные сложные эфиры гликолей:

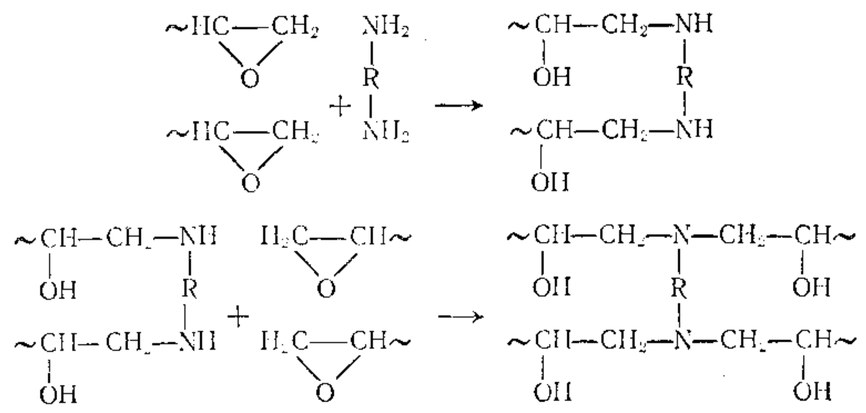


С аминами эпоксисоединения реагируют с образованием азот-содержащих продуктов присоединения:



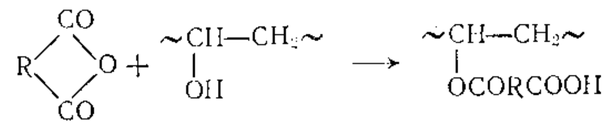
Указанные реакции приводят к превращению ЭС, содержащих две и более эпоксигруппы, в неплавкие и нерастворимые продук-ты, если в качестве отверждающих веществ также взяты полифункциональные соединения. К ним относятся полиамины (этилендиамин, гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин, *м*-фе-нилендиамин и др.), поликислоты и их ангидриды (малеиновый, фталевый, метилтетрагидрофталевый, пиромеллитовый и др.), раз-личные смолы, содержащие функциональные группы (МФС, МЛФС, ФФС, НПЭФ и др.).

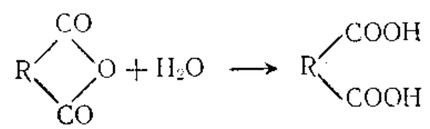
Взаимодействие ЭС с первичными аминами (полиаминами) является реакцией присоединения и протекает по схеме:



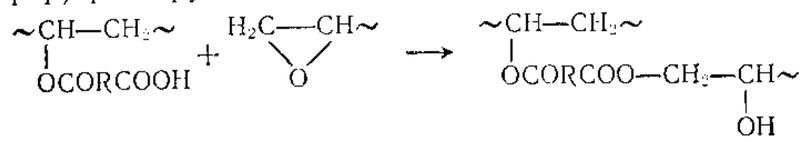
На конечной стадии образуется отвержденная смола, содер-жащая третичные амины, каталитическое действие которых на эпоксигруппы незначительно, в первую очередь, из-за простран-ственных затруднений. Фактически на каждую эпоксигруппу для протекания реакции требуется один атом водорода аминогруппы. Алифатические амины легко взаимодействуют с ЭС при 20—50 °С, а ароматические амины — при 80—120 °С. Отверждение ЭС при 20 °С заканчивается за 24—48 ч, а при нагревании за 10—20 ч. Смеси ЭС с полиаминами не могут длительно храниться, и их готовят перед употреблением. Отверждение ЭС сопровож-дается значительным выделением тепла и повышением темпера-туры реакционной смеси.

Взаимодействие ЭС с ангидридами кислот на первой стадии происходит по гидроксильным группам ЭС (или воды, присутст-вующей в смоле) и сопровождается раскрытием ангидридного кольца:



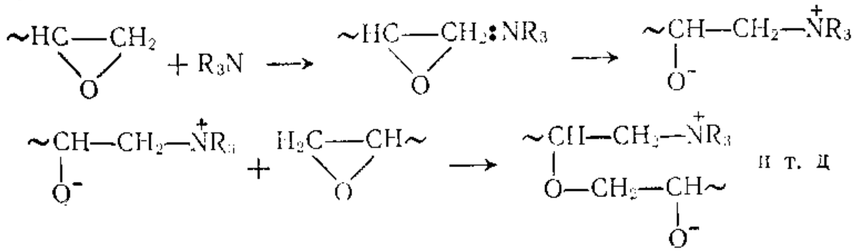


На второй стадии кислота или карбоксилсодержащий продукт (моноэфир) реагирует с эпоксигруппами:

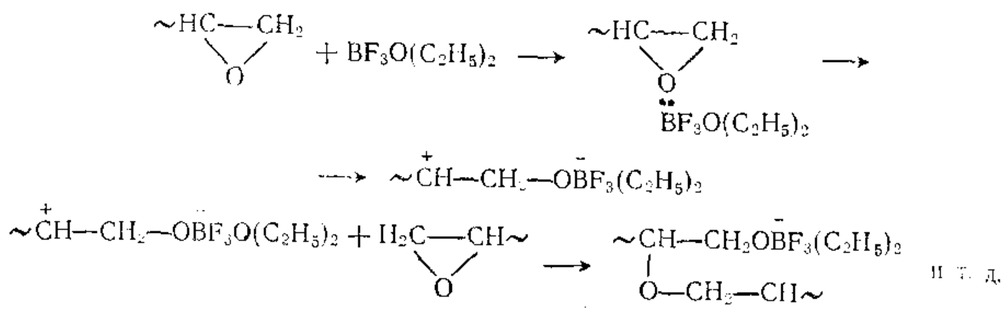


Образовавшаяся гидроксильная группа реагирует со следую-щей молекулой ангидрида по рассмотренной схеме. Присутствие в смоле небольших количеств (0,1—1,0%) воды, спиртов, фено-лов и третичных аминов ускоряет реакцию. Для полного отверж-дения ЭС берут 0,85 моль ангидрида на 1 эпоксидный эквивалент смолы и процесс проводят при 150—200 °С в течение 10—18 ч.

Каталитическое отверждение ЭС связано с полимеризацией α-окисных циклов по ионному или ионно-координационному ме-ханизму. Под действием третичных аминов осуществляется ион-ный процесс:



Комплексы BF_3 (с эфиром, моноэтаноламином и др.), содержащие свободные орбитали в наружной оболочке атома металла, присоединяются к атому кислорода, обладающему повышенной электронной плотностью, и вызывают полимеризацию ЭС по эпоксигруппам по ионно-координационному механизму. Реакция является сложной и сильно зависит от присутствия воды и спиртов. При отсутствии гидроксильных групп и воды она протекает по схеме:



и т. д.

Процесс при 20—130 °С длится в течение 6—24 ч в зависимости от типа катализатора и его концентрации.

ПРОИЗВОДСТВО ЭПОКСИДИАНОВЫХ СМОЛ

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

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

Марка смолы	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-16
Мольное соотношение ДФП : ЭХГ	1 : 8 ÷ 1 : 10	1 : 5 ÷ 1 : 7	1 : 2,3

При получении жидких ЭС применяют следующие количества исходных продуктов, ч. (масс.):

Дифенилолпропан	100
Эпихлоргидрин	105—460
Едкий натр, 50%-ный раствор	35

Технологический процесс производства жидких ЭС периодическим методом состоит из следующих стадий: загрузка и конденсация сырья, промывка ЭС и отгонка воды, фильтрование и сушка (рис. XV. 1).

В реактор *1* из нержавеющей стали, снабженный рамно-якорной мешалкой (0,5 об/с), рубашкой для обогрева и охлаждения и холодильником, загружают ЭХГ, а затем ДФП и перемешивают смесь до получения однородной суспензии. После этого из мерника порциями сливают в реактор 50%-ный раствор щелочи и постепенно повышают температуру до 60—65 °С, а затем до 70—

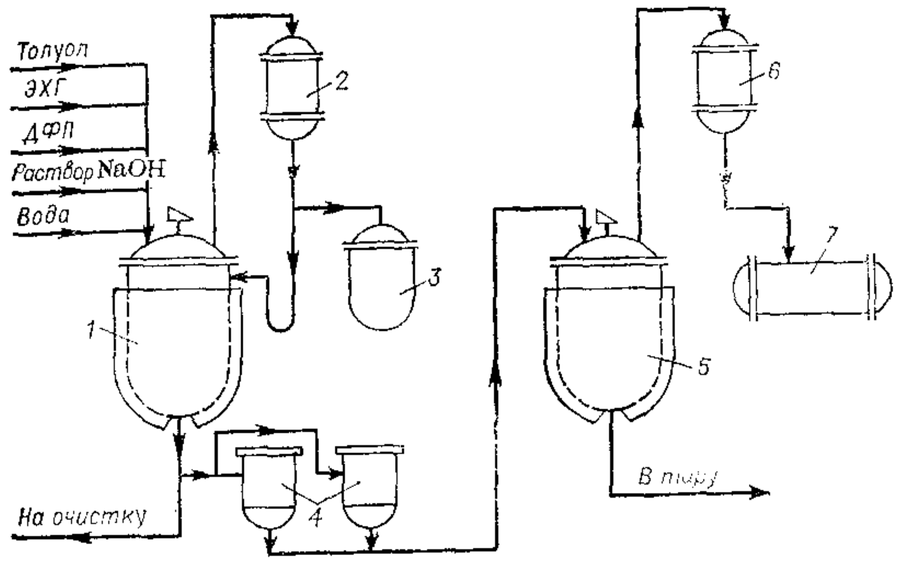


Рис. XV. 1. Схема производства жидких эпоксидных смол периодическим методом:

1 — реактор; *2*, *6* — холодильники; *3* — приемник; *4* — фильтры; *5* — аппарат для отгонки толуола; *7* — сборник.

75 °С. Через 4—5 ч процесс приготовления ЭС заканчивают и в вакууме при 50 °С отгоняют непрореагировавший ЭХГ, пары которого охлаждаются в холодильнике *2*, а конденсат собирается в приемнике *3*.

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

Раствор ЭС в толуоле передавливают через рукавные фильтры *4* и переводят в аппарат *5* для полной отгонки толуола

(сушки смолы). Пары толуола конденсируются в холодильнике *6*, конденсат собирается в сборнике *7*. К концу этой операции температура в аппарате *5* должна быть 120—125 °С при остаточном давлении 0,02 МПа. Готовую ЭС фильтруют через латунные сетки и сливают в тару (герметично закрывающиеся алюминиевые или стальные оцинкованные бидоны вместимостью 50 л).

Непрерывный процесс производства жидких ЭС по сравнению с периодическим позволяет не только повысить единичную мощ-

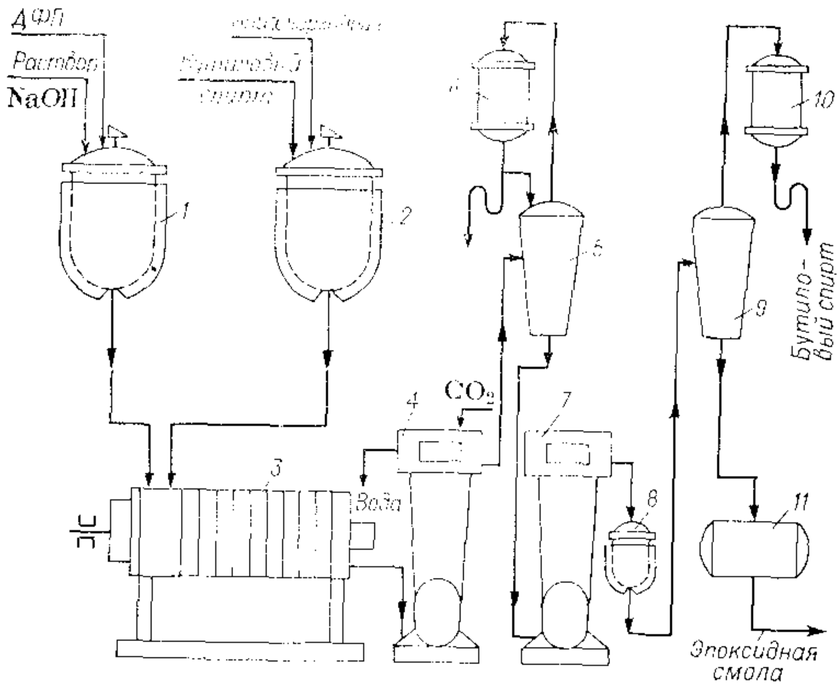


Рис. XV. 2. Схема производства жидких эпоксидных смол непрерывным методом:

1 — аппарат для получения раствора дифенилолпропана; *2* — аппарат для растворения эпихлоргидрина; *3* — реактор; *4*, *7* — отстойники; *5*, *9* — циклонные аппараты; *6*, *10* — холодильники; *8* — фильтр; *11* — сборник смолы.

ность реактора, но и снизить материальные затраты и себестоимость смолы.

Технологический процесс производства ЭС непрерывным методом состоит из следующих стадий: приготовление растворов ДФП и ЭХГ, поликонденсация, выделение смолы, ее нейтрализация и сушка (рис. XV. 2).

ДФП растворяют в аппарате *1* при 75 °С в водном растворе щелочи, а в аппарате *2* получают раствор ЭХГ в бутиловом спирте. Растворы после фильтрования подают в горизонтальный многосекционный реактор *3*, снабженный роторной мешалкой с переменной частотой вращения и рубашками для обогрева и охлаждения каждой секции. В процессе поликонденсации реакционная смесь постепенно перемещается по реактору, а затем поступает

в непрерывно действующий отстойник *4* для разделения на водную и органическую части.

Органическая часть, имеющая щелочную реакцию, на выходе из отстойника нейтрализуется двуокисью углерода и направляется в циклонный аппарат *5*, в котором отгоняется азеотропная смесь с водой. Пары конденсируются в холодильнике *6*, и конденсат поступает на очистку, а раствор смолы подается в отстойник *7* для отделения от выпавших солей ($NaCl$, Na_2CO_3), фильтруется на фильтре *8* и поступает в циклонный аппарат *9*, где отгоняется бутиловый спирт. Пары его охлаждаются в холодильнике *10*, конденсат поступает на очистку, а ЭС собирается в сборнике *11*, откуда сливается в бидоны.

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

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

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

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

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЭПОКСИДИАНОВЫХ СМОЛ

Отечественной промышленностью выпускается ряд марок эпоксидиановых смол, свойства некоторых из них в неотвержденном состоянии представлены в таблице.

Неотвержденные ЭС — термопластичные продукты, имеющие цвет от желтого до светло-коричневого и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Они растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане, хлорбензоле, особенно хорошо — в метилэтилкетоне, метилциклогексаноне, этилцеллозольве. Низкомолекулярные смолы растворяются в спиртах и ароматических

Некоторые свойства эпоксидных смол

Марка смолы	Содержание эпоксигрупп, %	Молекулярная масса	Степень поликонденсации	Вязкость при 25 °С, МПа·с
ЭД-22	22,1—23,5	360—390	0,09—0,18	8 000—13 000
ЭД-20	19,0—22,0	360—430	0,18—0,31	13 000—28 000
ЭД-16	16—18	480—540	0,49—0,68	—
ЭД-14	14—16	540—620	0,68—0,96	—
ЭД-10	10—13	660—860	1,13—1,80	—
ЭД-8	8—10	860—1080	1,80—2,51	—

углеводородах, а высокомолекулярные смолы в этих веществах не растворяются. Растворы и расплавы смол могут храниться длительное время (более года) без изменений.

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

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

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

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

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

ЭС отверждаются без нагревания при введении на 100 ч. (масс.) смолы 7—25 ч. (масс.) первичных алифатических полиаминов линейного или разветвленного строения (диэтилентриамин, полиэтиленполиамин, триэтилентетрамин, гексаметилендиамин, аминоэтилэтаноламин и др.). После смешения компонентов начинается быстрое загустевание композиции. Время жизни смолы 25—60 мин при 20—25 °С. Через 2—4 ч она становится твердой, отверждение заканчивается через 24 ч, но оптимальные свойства достигаются через 5—7 сут. Свойства отвержденных композиций могут быть улучшены в результате дальнейшего отверждения при 65—95 °С в течение 1—2 ч.

Ароматические диамины (*м*-фенилендиамин, 4,4′-метилендифенилендиамин и др.) отверждают ЭС при температурах 80 °С и выше (обычно 1 ч при 80 °С и 3—5 ч при 150 °С). Их берут в количестве 14—26 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) ЭС. Ароматические диамины придают отвержденным ЭС более высокую теплостойкость и химическую стойкость, чем алифатические полиамины. Ниже приведены свойства ЭС, отвержденных диэтилентриамином (I), *м*-фенилендиамином (II) и малеиновым ангидридом (III):

	I	II	III
Плотность, кг/м³	1200—1250	1200—1250	1200—1250
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	43—65	55—65	45—75
изгибе	80—110	100—115	100—150
сжатии	150—230	200—230	120—150
Относительное удлинение при разрыве, %	1—2	3—4	2—3
Ударная вязкость, кДж/м²	5—8	7—15	15—18
Твердость по Бринеллю, МПа	110—120	120—150	120—150
Водопоглощение, %	0,05	0,03	0,03
Температура размягчения по Вика, °С	50—60	60—80	120—130
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60	80—90	100—120
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,9—4,2	3,7—3,9	4,0—4,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,05—0,1	0,03—0,04	0,01—0,02
Удельное электрическое сопротивление			
поверхностное, Ом	—	$4 \cdot 10^{10}$	10^{11}—10^{12}
объемное, Ом·м	$2 \cdot 10^{14}$	10^{14}	10^{13}
Электрическая прочность, МВ/м	15—16	15—16	15—16

Третичные амины, образуемые путем замещения в молекуле аммиака трех атомов водорода углеводородными радикалами, могут выступать в качестве основного отвердителя, соотвердителя для первичных аминов и ускорителя при отверждении ЭС дикарбоновыми кислотами и ангидридами. Более широкое применение нашли триэтаноламин, *N,N′*-диметилпиперазин, гексаметилентетрамин, пиридин, хинолин, бензилдиметиламин и др. Их вводят в количестве 2—10 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) ЭС, температура отверждения 80—140 °С, время отверждения 1—4 ч.

Очень часто при отверждении ЭС используется дицианднамид, особенно при производстве клеев и слоистых пластиков, так как он обеспечивает жизнеспособность композиций без нагревания до 24 ч и способствует быстрому отверждению при 145—165 °С. Он же применяется в качестве сокатализатора при отверждении ЭС ангидридами.

В технологии отверждения ЭС находят применение кислотные отвердители (кислоты Льюиса, фенолы, неорганические и органические кислоты). Кислоты Льюиса (например, комплексы трифторида бора с аминами) способствуют гомополимеризации по эпоксигруппам при умеренных температурах. Полифенолы действуют только при повышенных температурах, так же, как и органические ди- и поликислоты.

Более широкое применение в качестве отвердителей ЭС находят ангидриды дикарбоновых кислот (малеиновый, фталевый, метилтетрагидрофталевый, гексагидрофталевый, додеценилянтарный и др.). Они обеспечивают длительное время жизни составов без нагревания и по сравнению с аминами менее токсичны. Кроме того, они придают отвержденным смолам более высокую теплостойкость и лучшие физические и диэлектрические свойства. Их берут от 40 до 80 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) ЭС. Отверждение проводят при 140—160 °С в течение 6—12 ч. Ускорение отверждения достигается дополнительным введением ускорителей — третичных аминов [бензилдиметиламин, трис(диметиламинометил)-фенол и др.].

Кроме наиболее распространенных эпоксидиановых смол (80% от общего производства ЭС) используются и многие другие смолы: алифатические, полученные при взаимодействии ЭХГ с многоатомными спиртами (диэтиленгликолем, триметилолпропаном, глицерином и др.); ароматические, приготовляемые из ЭХГ и резорцина, новолачных ФФС и резорцинофурфурольных смол; азотсодержащие — продукты конденсации ЭХГ с циануровой кислотой, анилином, *п*-аминофенолом, α-нафтиламином.

ЭС устойчивы к водным растворам солей и кислотам, не обладающим окислительными свойствами, например, фосфорной, соляной и разбавленной серной. Они противостоят действию различных растворителей, за исключением кетонов, ароматических углеводородов и сложных эфиров при повышенных температурах (90—95 °С). Их устойчивость к щелочным растворам значительно выше, чем фенольных и полиэфирных смол; по химической стойкости они уступают лишь фурановым смолам. Азотная и концентрированная серная кислоты разрушают ЭС.

Теплостойкость ЭС зависит от природы использованного отвердителя. Смолы, отвержденные этилендиамином, можно применять до температур не выше 95 °С. Другие отвердители, например *м*-фенилендиамин, позволяют поднять рабочую температуру до 100—120 °С. ЭС обладают хорошей адгезией к стекловолокну и металлам, высокой смачивающей способностью (стекловолокна и неорганических наполнителей), устойчивостью к вибрационным и небольшим ударным нагрузкам, малой усадкой при отверждении и небольшим водопоглощением.

ЭС играют важнейшую роль в производстве клеев и цементов, заливочных компаундов, слоистых пластиков и других материалов, широко применяемых в различных отраслях промышленности.

Клеи и цементы. В качестве клеев и цементов ЭС обладают хорошей адгезией к стеклу, керамике, бетону, дереву, пластмассам и металлам. Клеевой шов устойчив к действию воды, неполярных растворителей, кислот и щелочей. Клеевое соединение характеризуется высокой механической прочностью (особенно прочностью на срез) и устойчивостью к вибрационным нагрузкам. При соединении металлов эпоксидные клеи заменяют пайку, сварку или заклепку.

Клеи готовят как на чистых жидких и твердых эпоксидных смолах, так и на смолах, совмещенных с другими смолами (фурановыми, фенолоформальдегидными, полиамидными, кремнийорганическими и полисульфидными). Они могут быть приготовлены либо в виде вязкой жидкости, раствора или порошка, либо в виде прутков, отлитых из клеевой композиции (смола и пластификатор) в соответствующих формах.

Клеи на чистых смолах или композициях, при отверждении которых не выделяется каких-либо побочных продуктов, придают повышенную прочность клеевым соединениям. Они не требуют применения значительного внешнего давления на склеиваемую конструкцию в месте склейки.

В некоторых случаях ЭС могут быть смешаны с наполнителями (двуокисью кремния, окисями алюминия, цинка и сурьмы, двуокисью титана, асбестом, стеклянным волокном, цинковой и алюминиевой пылью, железным порошком и т. п.). Чаще всего вводится 50—200% наполнителя к массе смолы. Наполнитель повышает теплостойкость клеевого шва и снижает термическую усадку смолы.

Клеи готовят двух типов: холодного и горячего отверждения. Клеи холодного отверждения представляют собой жидкую смолу без растворителя, смешанную с отвердителем, или раствор твердой смолы (температура плавления до 60 °С) в смеси дибутилфталата, трикрезилфосфата и отвердителя. Клеи, содержащие пластификатор (дибутилфталат, трикрезилфосфат и т. п.), менее теплостойки и более эластичны.

Клеи горячего отверждения обычно составляются из чистых смол или растворов смол и пластификаторов вместе с такими отвердителями, как дициандиамид, меламин, фталевый ангидрид, которые эффективно действуют лишь при температурах, превышающих 140 °С. Для клеев горячего отверждения разрушающее напряжение при сдвиге достигает 35—40 МПа, а для клеев холодного отверждения 10—15 МПа.

Клеи применяют для соединения металлов между собой, а также со стеклотекстолитом, стеклом, фарфором, керамикой, пластмассами, деревом и другими материалами.

Цементы представляют собой композиции, составленные из жидкой ЭС, наполнителя (в большом количестве) и отвердителя. Наполнителями могут быть уголь, корунд, песок, графит, кварцевая мука, измельченный мрамор, алюминиевая пудра и др. Отвердителями обычно являются алифатические полиамины.

Наполненные, например, кварцевым песком ЭС применяют для шпатлевания полов, облицовки резервуаров. Композиции на основе ЭС и битума употребляют для изготовления полов, настилов как на бетонном, так и на остальном дорожном полотне; ими облицовывают отстойники, резервуары, канализационные каналы и т. п. Цементы применяют для устранения поверхностных дефектов в готовых металлических отливках.

Пропиточные компаунды. Наполненные и ненаполненные литьевые и пропиточные компаунды находят широкое применение для изготовления вытяжных, чеканочных и гибочных штампов, инструмента, вентиляторов, кранов, корпусов и крыльчаток насосов, лабораторных раковин, различного химического оборудования, заливки хрупких деталей, которые не выдерживают вибрации, электрической изоляции трансформаторов, конденсаторов, соленоидов, селеновых выпрямителей, катушек сопротивления, заливки и герметизации радиодеталей и узлов.

Стеклопластики. Для изготовления стеклопластиков применяют как жидкие (вязкость 600—3000 мПа·с), так и твердые ЭС, способные отверждаться на холоду и при нагревании. Смолы, отверждающиеся на холоду, пригодны для изготовления крупногабаритных изделий, но для получения стеклопластиков, обладающих повышенными электроизоляционными свойствами и теплостойкостью, используются ЭС горячего отверждения.

Чаще всего листовые и плиточные стеклопластики готовят путем пропитки стеклянной ткани раствором ЭС с последующей сушкой от растворителя и прессованием пакетов из нарезанной ткани в прессах. Пропитка и сушка ткани осуществляются на горизонтальных или вертикальных пропиточно-сушильных машинах. На ткань смола наносится из раствора, содержащего отвердитель. Для пропитки могут быть использованы жидкие, твердые и модифицированные смолы. Лучшие свойства стеклотекстолиты имеют при пропитке твердыми и модифицированными смолами. В качестве растворителей применяют ацетон, метилэтилкетон, этилацетат и смесь толуола с изопропиловым спиртом. Отвердителями ЭС, применяемыми в производстве стеклопластиков, чаще всего являются ароматические третичные амины, дициандиамид и др. Содержание смолы на ткани достигает 25—36%, а летучих продуктов после сушки — до 1%.

Пропитанную и высушенную стеклянную ткань нарезают на листы, собирают в пакеты и прессуют под давлением 0,2—10 МПа в многоэтажных прессах при 140—180 °С. Время прессования зависит от толщины пакета и составляет от 0,5 до 3 ч.

Свойства стеклотекстолита определяются соотношением наполнителя и смолы, давлением при прессовании, типами наполнителя, смолы и отвердителя. Максимальная прочность стеклотекстолитов на основе стеклоткани достигается при содержании смолы 25—36%. Тип стеклотканей или стеклолент (нитей) влияет главным образом на механические свойства стеклотекстолита. Стеклоткани придают стеклотекстолитам одинаковую механическую прочность в противоположных направлениях; применение стеклолент позволяет изготовить материалы с максимальной механической прочностью в одном направлении.

Различные ЭС придают стеклотекстолитам разные свойства. Твердые и модифицированные смолы применяют чаще всего для изготовления легких атмосферостойких и химически стойких материалов, а жидкие смолы, имеющие высокое содержание эпоксигрупп и, следовательно, при отверждении приобретающие большое число сшивок, пригодны для получения термостойких материалов с хорошими механическими и диэлектрическими свойствами при 150 °С. Ниже представлены физико-механические свойства стеклопластиков на основе модифицированных ЭС и ориентированного стеклянного волокна (I) и стеклянной ткани (II):

	I	II
Плотность, кг/м³	1800—1900	1600—1900
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	800—900	300
изгибе	600—700	2500
сжатии	—	250—400
Ударная вязкость, кДж/м²	600	180—200
Твердость по Бринеллю, МПа	400—450	400—450
Морозостойкость, °С	—60	—60
Теплостойкость по Мартенсу, °С	190—280	185—200

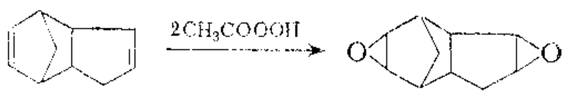
Стеклопластики находят применение в радиотехнике и радиоэлектронике, в самолето-, судо- и ракетостроении. Они являются высокопрочными конструкционными материалами. В самолетостроении стеклопластики используются для изготовления различных деталей, частей плоскостей, обтекателей для антенн, крыльев, стабилизаторов, бензобаков, для внутренней обшивки фюзеляжа, для теплоизоляции. В ракетостроении наиболее широкое применение нашли намотанные изделия: для корпусов ракетных двигателей, нагревостойких тепловых экранов, баллонов для сжатых газов. При изготовлении намотанных изделий жгуты из стеклянных нитей пропитываются связующим и наматываются при натяжении в определенном порядке на оправку. Намотанная конструкция затем отверждается, после чего изделие снимается с оправки.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

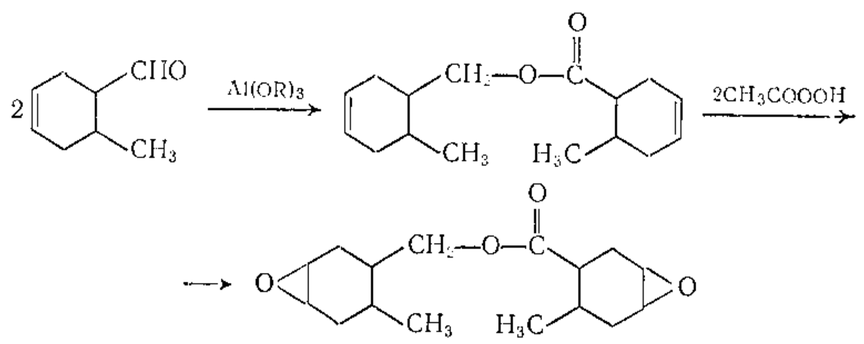
В отличие от эпоксидных смол, получаемых с применением ЭХГ, циклоалифатические ЭС (ЦЭС) готовят эпоксидированием непредельных соединений. В неотвержденном состоянии ЦЭС представляют собой не полимеры или олигомеры, а низкомолекулярные индивидуальные вещества. Интерес к ним вызван тем, что такие вещества, содержащие два или более окисных цикла, под влиянием ангидридов дикарбоновых кислот быстро превращаются в неплавкое и нерастворимое состояние (отверждаются)

и образуют сшитые полимеры, обладающие более высокой тепло-, дуго- и трекингстойкостью, чем эпоксидиановые смолы. Кроме того, для них характерна высокая стойкость к действию УФ-лучей. Таким образом, слово «смола», которое применяется к неотвержденным соединениям, носит условный характер и лишь после отверждения оно приобретает свое настоящее значение.

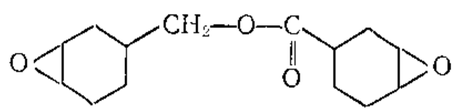
Простейшим представителем ЦЭС является диокись дициклопентадиена, получаемая эпоксидированием дициклопентадиена водной надуксусной кислотой:



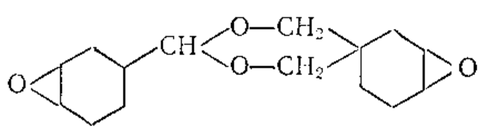
Другим представителем ЦЭС является 6-метил-3,4-эпоксициклогексилметил-6′-метил-3′,4′-эпоксициклогексанкарбоксилат, получаемый из метилтетрагидробензальдегида в присутствии изопропилата алюминия по реакции Тищенко с последующим эпоксидированием:



Из тетрагидробензальдегида получают диокись — 3,4-эпоксициклогексилметил-3′,4′-эпоксициклогексанкарбоксилат (марка УП-632):



Из тетрагидробензальдегида и 1,1-бис(гидроксиметил)циклогексена-3 получают 3,4-эпоксициклогексилметил-1,1-диметил-3′,4′-эпоксициклогексанацеталь (марка УП-612):



Ассортимент ЦЭС постоянно увеличивается и в настоящее время насчитывает десятки наименований. Все ЦЭС обладают

низкой вязкостью и поэтому могут быть использованы в качестве активных разбавителей и растворителей эпоксидиановых смол. По внешнему виду ЦЭС бесцветные или слегка желтоватые жидкости (вязкость 2,5—300 мПа·с), а также белые кристаллические вещества с различной температурой плавления (например, диокись дициклопентадиена плавится при 184 °С). Содержание эпоксидных групп в ЦЭС составляет 20—50%.

Отверждение ЦЭС происходит в присутствии ангидридов карбоновых кислот, но из-за отсутствия в молекулах этих соединений активных атомов водорода необходимо вводить многоатомные спирты (глицерин, триметилолпропан и др.) и переводить ангидриды в кислоты. Отвержденные смолы приобретают оптимальные свойства в результате нагревания при 170—210 °С. Ниже представлены некоторые свойства диокисей, отвержденных метилтетрагидрофталевым ангидридом:

	УП-612	УП-632
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	22—35	28—39
изгибе	64—90	88—98
сжатии	159—165	158—160
Ударная вязкость, кДж/м²	6—10	4,5—8,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	180—200	190—200
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,21	3,35
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,015	0,012
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$2 \cdot 10^{14}$	$1{,}3 \cdot 10^{14}$

Основное применение ЦЭС — пропиточные и заливочные компаунды электроизоляционного назначения, связующее для изготовления стеклопластиков, клеи, порошки для напыления, разбавители ЭС. Недостатком ЦЭС является повышенная хрупкость, которую устраняют путем модификации различными каучуками, содержащими карбоксильные и меркаптогруппы (например, карбоксилсодержащими сополимерами бутадиена с акрилонитрилом, поли-1,2-бутадиеном с концевыми карбоксильными группами).

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Все ЭС в неотвержденном состоянии, сырье для их производства, а также отвердители и катализаторы, разбавители и растворители являются токсичными и огнеопасными веществами.

Синтез ЭС проводится в аппаратуре, обеспечивающей безопасность проведения процесса. Низкомолекулярные исходные продукты вызывают раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Особенно опасны алифатические амины из-за их высокой летучести и способности всасываться через кожу. Ниже указаны температура вспышки ($T_{вс}$) и предельно допустимая

концентрация паров в воздухе производственных помещений (ПДК) некоторых веществ:

	$T_{вс}$, °С	ПДК, мг/м³
Гексаметилендиамин	73	1
Диметиланилин	53	0,2
Диметилбензиламин	—	5
Дициклопентадиен	—	1
Малеиновый ангидрид	70	1
Пиридин	20	5
Полиэтиленполиамин	—	1
Фталевый ангидрид	—	1
Эпихлоргидрин	40,5	1

Все работы по заливке, склеиванию, пропитке и механической обработке отвержденных изделий следует проводить в специальных местах, оборудованных местной вытяжной вентиляцией, термообработку изделий и сушку пропитанных тканей — в термошкафах, расположенных в вытяжных шкафах.

При получении ЭС эпоксидированием непредельных соединений необходимо принимать особые меры предосторожности при работе с надкислотами и перекисью водорода, так как эти продукты являются сильными окислителями. Концентрированные надкислоты способны к детонационным взрывам.

ЭХГ и ЭС при попадании на кожу и длительном контакте вызывают дерматиты. Надо сразу же загрязненный участок кожи протереть сухим ватным тампоном и тщательно промыть горячей водой с мылом. Для предупреждения попадания смолы и других реагентов на руки следует работать в резиновых или биологических перчатках. Все операции со смолой необходимо проводить в вытяжном шкафу. Работающие должны быть обеспечены чистой спецодеждой и индивидуальными средствами защиты. По окончании работы руки и лицо следует вымыть теплой водой с мылом, затем смазать жирным кремом на основе ланолина. После работы рекомендуется принимать горячий душ.

Глава XVI

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ

К полиамидам (ПА) относятся многие природные и синтетические полимеры: белки, шерсть, полимеры аминокарбоновых кислот, амиды полиакриловой и полиметакриловой кислот, поли-*N*-винилацетамид и др. Они содержат амидную группу $-CONH_2$ или $-CO-NH-$. Если основная цепь макромолекулы построена из атомов углерода, а амидные группы находятся в боковых цепях, то такие ПА называются карбоцепными, если же амидные группы расположены в основной цепи макромолекулы, то ПА носят название гетероцепных. В данной главе рассматриваются синтетические гетероцепные полиамиды.

Основное применение ПА нашли в текстильной промышленности для производства синтетических тканей. В качестве пластмасс их используют в меньшем объеме. В 1970 г. мировое производство ПА для пластмасс составило примерно 200 тыс. т, а в 1975 г. — 400 тыс. т. Существует широкий марочный ассортимент ПА (литьевые, экструзионные, пластифицированные, наполненные, армированные, пленочные, клеевые, лаковые и др.) и большое разнообразие типов ПА, отличающихся химическим строением и физико-механическими свойствами.

Для обозначения химического состава ПА широко применяется числовая система. ПА, полученный из аминокислот, обозначается одним числом, соответствующим числу углеродных атомов в исходной аминокислоте. Например, полиамид П-6 — полимер ε-аминокапроновой кислоты $NH_2(CH_2)_5COOH$ (или ее лактама), полиамид П-11 — полимер аминоундекановой кислоты $NH_2(CH_2)_{10}COOH$, полиамид П-7 — полимер аминоэнантовой кислоты $NH_2(CH_2)_6COOH$.

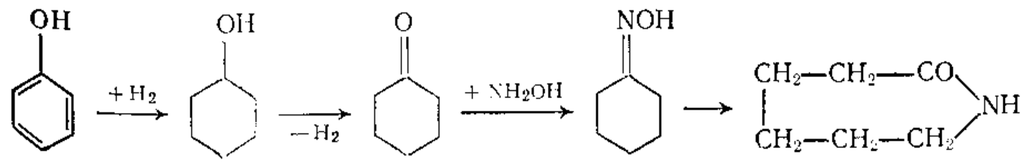
Композиция из двух чисел указывает на то, что ПА получен из диамина и дикарбоновой кислоты. Отдельные числа указывают на содержание углеродных атомов в цепях диамина (первое число) и дикарбоновой кислоты. Например, полиамид П-66 получается из гексаметилендиамина $NH_2(CH_2)_6NH_2$ и адипиновой кислоты $HOOC(CH_2)_4COOH$, а полиамид П-610 — из гексаметилендиамина и сабациновой кислоты $HOOC(CH_2)_8COOH$.

Сополимеры обозначаются комбинацией соответствующих чисел, после которых указывается соотношение массовых частей компонентов, взятых в реакцию. Например, полиамид 66/6—80/20 получается из полиамида П-66 (80 ч.) и полиамида П-6 (20 ч.).

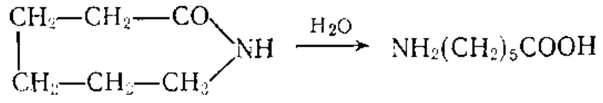
ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ

Исходными продуктами для получения ПА являются лактамы и аминокислоты, а также диамины и дикарбоновые кислоты.

ε-Капролактам получают многостадийным синтезом из бензола, фенола или циклогексана. Примером может служить синтез из фенола:



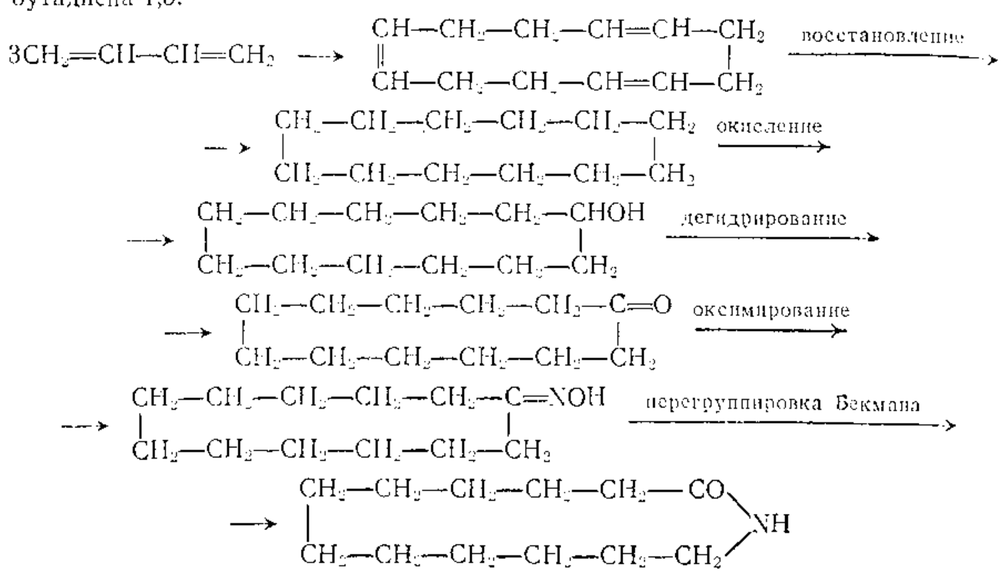
ε-Капролактам легко растворяется в воде и в большинстве органических растворителей. При гидролизе образуется ε-аминокапроновая кислота:



Ниже указаны температуры плавления и кипения ε-капролактама и других исходных продуктов производства ПА:

	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С
ε-Капролактам	68,5—69	262
ω-Додекалактам	152—153	182 (266 Па)
ω-Аминоэнантовая кислота	194—195	—
11-Аминоундекановая кислота	185—186	—
Адипиновая кислота	149—150	265 (13,3 кПа)
Себациновая кислота	134,5	254 (13,3 кПа
Гексаметилендиамин	39	204
м-Фенилендиамин	63—64	287
п-Фенилендиамин	147	267

ω-Додекалактам (лауриллактам) получают многостадийным синтезом из бутадиена-1,3:



Его также можно получить и фотохимическим нитрозированием циклодекана. ω-Додекалактам хорошо растворяется в спирте, бензоле, ацетоне, плохо — в воде. Полимеризуется он хуже, чем капролактам.

ω-Аминоэнантовая кислота (7-аминогептановая кислота) образуется из α, α, α, ω-тетрахлоргептана при его гидролизе в присутствии серной кислоты и последующем аммонолизе полученной ω-хлорэнантовой кислоты.

$$Cl(CH_2)_6CCl_3 \longrightarrow Cl(CH_2)_6COOH \longrightarrow NH_2(CH_2)_6COOH$$

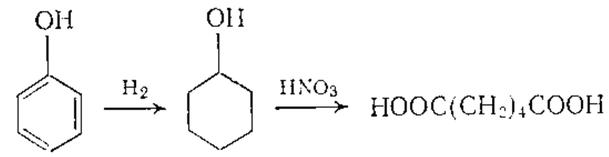
ω-Аминоэнантовая кислота растворяется в воде и нерастворима в спирте, ацетоне и других органических растворителях.

11-Аминоундекановая кислота. Исходным сырьем для ее получения является касторовое масло, представляющее собой в основном глицериновый эфир рицинолевой кислоты. При его омылении и пиролизе образуется ундециленовая кислота, из которой при обработке бромистым водородом в присутствии перекиси бензоила получают 11-бромундекановую кислоту. Последнюю с помощью аммиака переводят в 11-аминоундекановую кислоту, растворимую в горячей воде и горячем спирте:

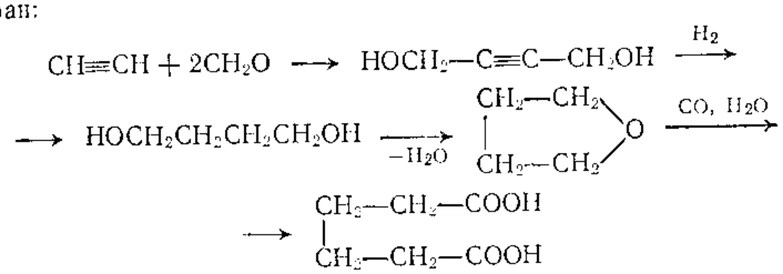
$$Br(CH_2)_{10}COOH + NH_3 \longrightarrow H_2N(CH_2)_{10}COOH + HBr$$

Другим способом получения 11-аминоундекановой кислоты является гидролиз и последующий аммонолиз α, α, α, ω-тетрахлорундекана, приготовляемого теломеризацией этилена с четыреххлористым углеродом.

Адипиновая кислота растворяется в воде (1,5% при 15 °С), этиловом спирте и ограниченно в эфире. Ее можно получить из фенола, фурфурола, циклогексана, ацетилена, формальдегида. Например, из фенола адипиновая кислота синтезируется через циклогексанол:



а из ацетилена и формальдегида — через бутиндиол-1,4, бутандиол-1,4 и тетрагидрофуран:



Себациновая кислота получается в результате обработки касторового масла концентрированным раствором едкого натра с последующим расщеплением рицинолевой кислоты на себациновую кислоту и октанол-2.

Другим методом синтеза себациновой кислоты является электролиз 20%-ного метанольного раствора натриевой соли монометилового или моноэтилового эфира адипиновой кислоты:

$$2NaOOC(CH_2)_4COOCH_3 \longrightarrow 2Na^+ + 2^-OOC(CH_2)_4COOCH_3$$
$$2^-OOC(CH_2)_4COOCH_3 \longrightarrow CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3 + 2CO_2$$

Себациновая кислота хорошо растворяется в спирте и в эфире.

1,6-Гексаметилендиамин получают пропусканием паров адипиновой кислоты и аммиака над дегидратирующим катализатором (например, силикагелем или фосфатом бора) и гидрированием образующегося адиподинитрила в гексаметилендиамин:

$$HOOC(CH_2)_4COOH \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3} NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{+N_2} H_2N(CH_2)_6NH_2$$

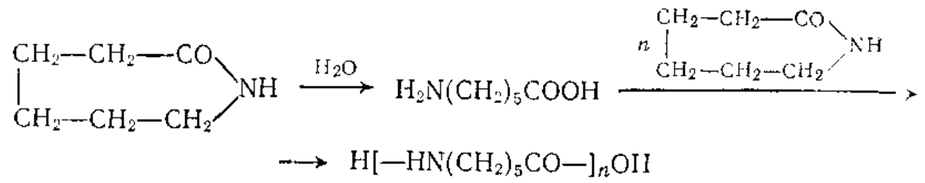
1,6-Гексаметилендиамин легко растворяется в воде, спирте, хлороформе, бензоле и других органических растворителях.

Фенилендиамины. Из известных трех изомеров фенилендиамина (орто-, мета- и пара-) в производстве ароматических полиамидов нашли применение мета- и пара-изомеры. *м*-Фенилендиамин получают восстановлением *м*-динитробензола, а *п*-фенилендиамин — восстановлением *п*-нитроанилина или обработкой *п*-дихлорбензола водным аммиаком в присутствии сульфата меди. Фенилендиамины растворяются в спирте, ароматических и хлорированных углеводородах. В воде хорошо растворяется мета-изомер и плохо растворяется пара-изомер.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИКАПРОАМИДА

Поликапроамид (П-6, найлон-6) в промышленности получают главным образом гидролитической полимеризацией капролактама, протекающей под действием воды и кислот, которые вызывают

гидролиз лактамного цикла:



Наиболее медленной стадией является реакция гидролиза, лимитирующая скорость образования полимера. Поэтому на производстве специально добавляют в реакционную смесь аминокапроновую кислоту или соль АГ, приготовленную из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, являющихся катализаторами этой реакции. Процесс проводят по периодической (в автоклавах под давлением) или непрерывной (в реакторах колонного типа при атмосферном давлении) схеме.

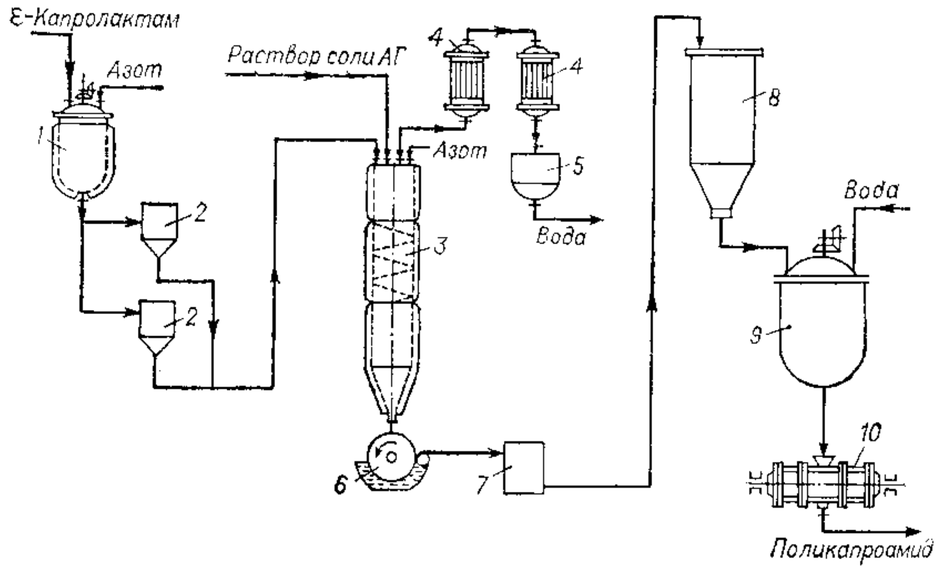


Рис. XVI. 1. Схема производства поликапроамида непрерывным методом:
1 — плавитель; *2* — фильтры; *3* — реактор; *4* — теплообменники; *5* — сборник; *6* — вращающийся барабан; *7* — резательный станок; *8* — бункер; *9* — промыватель-экстрактор; *10* — вакуум-сушилка.

Технологический процесс производства поликапроамида непрерывным методом состоит из следующих стадий: подготовка сырья, полимеризация капролактама, охлаждение, измельчение, промывка и сушка полиамида (рис. XVI. 1).

Поликапроамид получают из капролактама в расплаве в присутствии водного раствора соли АГ. Подготовка сырья заключается в плавлении капролактама и приготовлении 50%-ного водного раствора соли АГ. Капролактам с помощью шнекового питателя подают в плавитель *1* и нагревают до 90—95 °С. Шнековый питатель работает автоматически в зависимости от уровня жидкого капролактама в плавителе. Капролактам непрерывно поступает через фильтр *2* в реактор колонного типа *3*. В него же непрерывно подается раствор соли АГ.

Реактор представляет собой вертикальную трубу (или колонну) диаметром, например, 250 мм и высотой 6000 мм, снабженную рубашкой для обогрева. Внутри колонны расположены горизонтальные перфорированные тарелки на расстоянии 300 мм одна от другой, которые способствуют турбулизации и перемешиванию реакционной массы при движении ее сверху вниз. Колонна заканчивается конусом и фильерой для слива полимера.

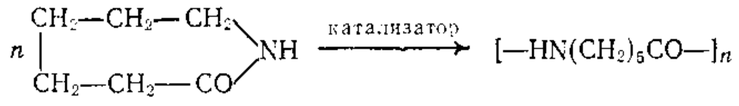
Реактор и фильера обогреваются парами высокотемпературного теплоносителя, например динила, до 270 °С. В реактор подают 26—30 л/ч капролактама и 2,5—3,0 л/ч 50%-ного раствора соли АГ.

В процессе реакции выделяется вода, пары которой, выходя из реактора, увлекают за собой и пары капролактама. Смесь паров поступает в теплообменники *4*, в которых капролактам конденсируется и стекает обратно в реактор, а вода собирается в сборнике *5*. Конверсия мономера 88—90%. Расплавленный полимер из реактора поступает под давлением в фильеру, откуда выдавливается через щель на холодную поверхность вращающегося барабана *6* (или в ванну с холодной проточной водой), где охлаждается и в виде лент поступает на измельчение в резательный станок *7*. Крошку полимера собирают в бункере *8*, а затем передают в промыватель-экстрактор *9*, в котором она промывается горячей водой для удаления непрореагировавшего капролактама. Высушивают крошку в вакуум-сушилке *10* при температуре не выше 125—130 °С до содержания влаги 0,1%.

В поликапроамиде, выгружаемом из реактора *3*, содержится до 10—12% непрореагировавшего капролактама и низкомолекулярных полимеров. Они снижают физико-механические свойства полиамида, и поэтому их удаляют экстракцией горячей водой.

Поликапроамид также получают из капролактама методом анионной полимеризации в расплаве мономера при 160—220 °С. Катализаторами реакции являются щелочные металлы (литий, натрий, калий), их окислы и гидраты окислов, а также и другие соединения. Температуру реакции можно снизить до 160—180 °С добавлением к катализаторам специальных веществ — активаторов (ацетилкапролактама, моно- и диизоцианатов). Можно, например, применять системы, состоящие из Na-соли капролактама и *N*-ацетилкапролактама или натрия и толуилендиизоцианата.

При этом достигается конверсия капролактама 97—98% за 1—1,5 ч. Реакция протекает по схеме:



Анионная полимеризация капролактама применяется для получения поликапроамида в формах (рис. XVI. 2). Получают

заготовки массой от одного до нескольких сотен килограмм. Изделия из них (шестерни, подшипники и др.) готовят механической обработкой. Поликапроамид, получаемый этим методом (методом «химического формования»), носит название «капролон В». Некоторые виды изделий (трубы, втулки, емкости) могут быть получены анионной полимеризацией капролактама в условиях центробежного и ротационного формования.

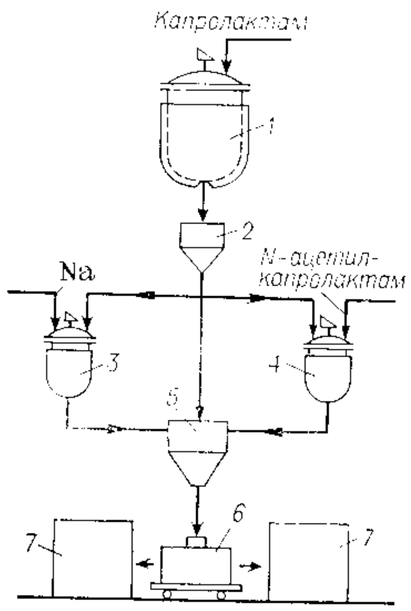


Рис. XVI.2. Схема производства поликапроамида в формах:
1 — плавитель; *2* — фильтр; *3* — смеситель капролактама с Na-солью капролактама; *4* — смеситель капролактама с *N*-ацетилкапролактамом; *5* — смеситель всех компонентов; *6* — форма; *7* — термошкафы.

Для получения капролона В в формах высушенный капролактам плавят при 85—90 °С в плавителе *1*, часть его после фильтрования на фильтре *2* смешивают с катализатором 0,6% (мол.) Na в смесителе *3* при 95—100 °С и получают раствор Na-соли капролактама в капролактаме. Сокатализатор *N*-ацетилкапролактам в количестве 0,6% (мол.) также растворяют в капролактаме в смесителе *4*. Затем все растворы, нагретые до 135—140 °С, с помощью дозировочных насосов подают в смеситель *5*, перемешивают и заливают в формы *6*. Формы устанавливают в термошкафы *7* на 1—1,5 ч для полимеризации при постепенном повышении температуры от 140 до 180 °С.

Ряд физико-механических свойств поликапроамида, получаемого анионной полимеризацией, в 1,5—1,6 раза выше свойств полимера, изготовляемого гетеролитической полимеризацией. Полимер не нуждается в отмывке от капролактама, так как его содержание не превышает 1,5—2,5%.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПАМИДА

Полигексаметиленадипамид (П-66, найлон-66) в промышленности получают из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты реакцией поликонденсации:

$$nH_2N(CH_2)_6NH_2 + nHOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H[HN(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_nOH + (2n-1)H_2O$$

Образование ПА из аминокислот, а также из дикарбоновых кислот и диаминов протекает с выделением воды, и ввиду небольших значений константы равновесия реакция поликонденсации имеет обратимый и равновесный характер. Равновесие можно сдвинуть в сторону образования полимера, если из сферы реакции удалять побочный продукт — воду. Если же воду не удалять, то устанавливается равновесие и процесс поликонденсации прекращается. Реакция имеет ступенчатый характер. Каждая ступень взаимодействия двух функциональных группировок равноценна и требует приблизительно одинаковой энергии активации. Все продукты, образующиеся на промежуточных стадиях реакции, представляют собой устойчивые дифункциональные соединения, обладающие, в свою очередь, способностью реагировать друг с другом. Рост цепи происходит не только вследствие взаимодействия молекул исходных веществ, которые очень быстро расходуются, но в большей степени в результате поликонденсации образовавшихся промежуточных полимерных продуктов.

Высокомолекулярные ПА образуются не в результате одновременной реакции всех молекул, а медленно, практически без заметного выделения тепла. Скорость реакции зависит в основном от температуры, увеличиваясь с ее повышением.

Молекулярная масса ПА определяется временем и температурой реакции. Соотношение исходных компонентов сильно влияет на завершение реакции поликонденсации и молекулярную массу полимера.

Избыток одного из реагентов способствует образованию цепей полимера, на концах которых находятся группы, присутствующие в избыточном компоненте, что приводит к прекращению реакции роста цепи:

$$nHOOC(CH_2)_4COOH + (n+1)NH_2(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_nNH(CH_2)_6NH_2 + 2nH_2O$$

При избытке диамина концевыми группами полимера будут NH_2, а при избытке кислоты — COOH.

Для получения наиболее высокомолекулярного полимера при взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминами оба компонента должны присутствовать в реакционной среде в строго эквимолекулярных количествах. Теоретически применение такого соотношения компонентов должно было бы привести к образованию полимера с бесконечно большой молекулярной массой, однако на практике ввиду неизбежных потерь части реагентов (например, вследствие уноса с побочным продуктом конденсации) и побочных реакций, в которые могут вступать функциональные группы, молекулярная масса ПА находится в пределах 10 000—25 000.

Продукты поликонденсации представляют собой смеси макромолекул, молекулярные массы которых мало различаются. Причиной отсутствия значительной полидисперсности являются деструктивные процессы, происходящие как под влиянием избытка одного из реагентов, так и под воздействием низкомолекулярных фракций. В первую очередь деструкции подвергаются более высокомолекулярные фракции. По составу ПА весьма гомогенны, содержат сравнительно немного низкомолекулярных фракций, представляющих остаток еще не завершенного процесса, и не содержат высокомолекулярных фракций.

Избыток одного из реагентов в реакционной смеси приводит к ограничению молекулярной массы. Такой же эффект наблюдается при добавлении к реакционной смеси, составленной из эквимолекулярных количеств компонентов, монофункциональных соединений, которые способны реагировать с концевыми группами ПА. В зависимости от количества добавляемого монофункционального вещества, называемого стабилизатором или регулятором вязкости, можно получать ПА определенной степени поликонденсации вследствие прекращения роста цепей.

В качестве стабилизаторов большей частью употребляют уксусную и бензойную кислоты. В результате реакции гексаметилендиамина с адипиновой и уксусной кислотами образуются полимерные цепи, имеющие на концах ацетамидные группы:

$$CH_3CO[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_nOH$$

Конечно, в смеси присутствуют также и цепи, не содержащие этих концевых групп.

Стабилизаторы не только ограничивают молекулярную массу полимеров, но и помогают получать продукты с определенной и постоянной вязкостью расплава, не изменяющейся при повторном плавлении уже в условиях изготовления изделий. ПА, полученные без стабилизатора, на концах цепей содержат реакционноспособные группы, за счет которых при повторном плавлении возможно дальнейшее протекание реакции поликонденсации, приводящее к увеличению вязкости расплава.

Технологический процесс получения полигексаметиленадипамида состоит из следующих стадий: приготовление соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ), поликонденсация соли АГ, фильтрование расплава полиамида, охлаждение, измельчение и сушка полимера (рис. XVI. 3).

Соль АГ готовят смешением 20%-ного метанольного раствора адипиновой кислоты с 50—60%-ным метанольным раствором гексаметилендиамина в смесителе *1*. При охлаждении выделяются кристаллы соли АГ, которые осаждаются в промежуточной емкости *2* и отделяются от метилового спирта в центрифуге *3*. Затем соль АГ подают в реактор-автоклав *4*, в который загружают также уксусную кислоту из расчета 0,2—0,5% от массы соли. Соль АГ — белый кристаллический порошок с температурой плавления 190—191 °С, нерастворимый в холодном метиловом спирте, но хорошо растворимый в воде.

Реактор-автоклав представляет собой цилиндрический аппарат объемом 6—10 м³, выполненный из хромоникелевой стали и снабженный рубашкой для обогрева высокотемпературным теплоносителем (динилом или паром). Поликонденсацию проводят в атмосфере азота при постепенном нагреве реакционной смеси до 220 °С и давлении 16—17 МПа в течение 1—2 ч, от 220 до 270—280 °С в течение 1—1,5 ч, а затем снижают давление до атмосферного на 1 ч и снова повышают давление до 16—17 МПа. Такие операции проводят несколько раз. При снижении давления

выделяющаяся в реакции вода закипает, пары ее удаляются из автоклава, перемешивая расплав полимера. Общая продолжительность процесса поликонденсации составляет 6—8 ч. Контроль процесса ведут по количеству выделившейся воды, пары которой конденсируются в холодильнике *5*, а конденсат стекает в мерник *6*.

По окончании реакции расплав ПА с помощью сжатого азота через обогреваемую фильеру в виде лент продавливается в ванну

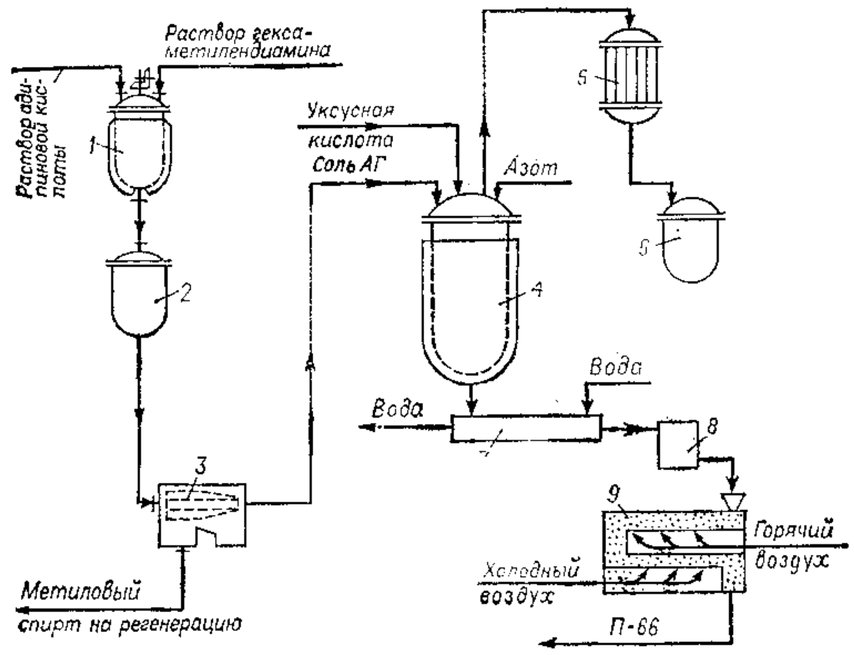


Рис. XVI. 3. Схема производства полигексаметиленадипамида:
1 — смеситель; *2* — промежуточная емкость; *3* — центрифуга; *4* — реактор; *5* — холодильник; *6* — приемник; *7* — ванна; *8* — резательный станок; *9* — сушилка.

7 с проточной водой, в которой быстро охлаждается, и поступает на измельчение в резательный станок *8*. Гранулы полиамида сушат в сушилке *9* струей горячего воздуха и затем подают на упаковку.

ПРОИЗВОДСТВО ДРУГИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Полигексаметиленсебацинамид (П-610, найлон-610) в промышленности получают по технологии, аналогичной технологии производства полиамида П-66. Исходным продуктом служит соль СГ — кристаллический порошок белого цвета с температурой плавления 170 °С.

Полидодеканамид (П-12, найлон-12) в промышленности получают как гидролитической полимеризацией ω-додекалактама в присутствии воды и кислоты (например, адипиновой или фосфорной) по схеме, близкой к схеме получения полиамида П-66, так и

анионной полимеризацией по схеме, принятой для полиамида П-6.

Технологический процесс производства полиамида П-12 периодическим способом состоит из стадий полимеризации ω-додекалактама, выгрузки, измельчения, сушки и упаковки полимера. ω-Додекалактам сначала нагревают до 180 °С для плавления и смешения с адипиновой кислотой, а затем фильтруют и загружают в реактор. Компоненты берут в следующих количествах, ч. (масс.):

ω-Додекалактам	100
Адипиновая кислота	0,3
Фосфорная кислота	0,2
Вода	5,0

В реактор добавляют водный раствор фосфорной кислоты, нагревают реакционную смесь до 280 °С и при давлении 0,5—0,6 МПа проводят полимеризацию в течение 8—10 ч, а затем постепенно в течение 6 ч снижают давление до атмосферного. При этом летучие продукты (вода) охлаждаются в холодильнике, соединенном с реактором, и выводятся в приемник. По окончании процесса полимер под давлением сжатого азота выгружают из реактора в виде жгутов, которые после охлаждения в ванне с водой дробят в резательном станке. Крошка полимера после сушки в сушилке при 80 °С и остаточном давлении 0,013 МПа до влажности 0,1% поступает на упаковку.

Образующийся полиамид П-12 содержит 1—1,5% низкомолекулярных соединений, т. е. значительно меньше, чем полиамид П-6 (10—12%). Низкомолекулярные соединения снижают физико-механические свойства ПА, но в случае полиамида П-12 не требуется их удаление.

Анионную полимеризацию ω-додекалактама, как и капролактама, проводят в присутствии каталитических систем, содержащих катализатор (щелочные металлы, их окислы, гидраты окислов и соли) и активатор, который значительно ускоряет процесс и способствует проведению полимеризации при более низких температурах, даже ниже температуры плавления образующегося полимера. В таких условиях образуется полимер с равномерно развитой сферолитной структурой и с повышенными физико-механическими свойствами. Кроме того, полимер содержит меньше различных дефектов (пор, раковин, трещин).

Метод анионной полимеризации позволяет путем полимеризации ω-додекалактама в формах получать готовые изделия любых размеров, нуждающиеся только в механической обработке (заготовки для шестерен и втулок, подшипников, цилиндров и т. п.). Формы нагревают в термошкафах, но может быть применен инфракрасный или высокочастотный обогрев.

Полиундеканамид (П-11, найлон-11) и **полиэнантоамид** (П-7, найлон-7) получают гомополиконденсацией аминокислот или полимеризацией соответствующих лактамов (ундекалактама и энантолактама) подобно методу изготовления поликапроамида.

Смешанные полиамиды. Все ПА являются кристаллическими полимерами, обладающими малой растворимостью и прозрачностью, высокими температурами плавления и недостаточно хорошими технологическими свойствами. С целью изменения многих физико-механических свойств, а также улучшения растворимости и прозрачности в промышленности получают смешанные ПА путем совместной поликонденсации различных компонентов, например, соли АГ и капролактама (при их соотношении 93 : 7, 85 : 15, 80 : 20, 50 : 50), соли АГ, соли СГ и капролактама и др.

Технологический процесс производства смешанных ПА состоит из тех же стадий, что и процесс производства полигексаметиленадипамида. Влияние второго компонента на температуру плавления смешанных ПА видно на рис. XVI. 4.

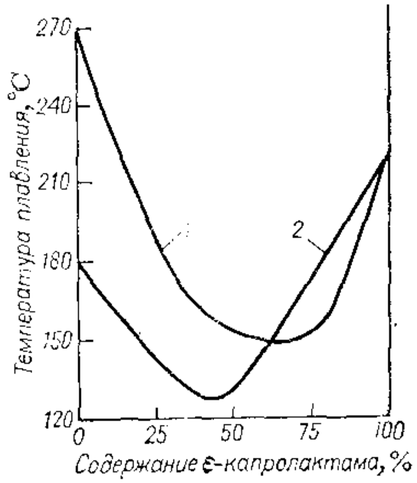
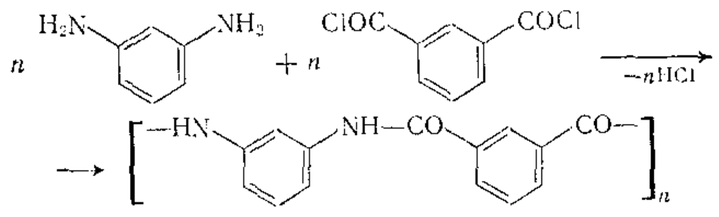


Рис. XVI. 4. Зависимость температуры плавления смешанных полиамидов от содержания ε-капролактама:

1 — полиамид ε-капролактам — соль АГ; *2* — полиамид ε-капролактам — ω-додекалактам.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА

Полифенилензофталамид (в СССР его называют фенилон) относится к группе ароматических ПА, отличающихся высокой теплостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами. Получают фенилон из дихлорангидрида изофталевой кислоты и *м*-фенилендиамина в эмульсии или в растворе:



Технологический процесс производства полифенилензофталамида в эмульсии методом *неравновесной поликонденсации* включает следующие основные стадии: растворение компонентов, образование полимера, промывка и сушка полимера. Этот процесс подобен процессу получения полиарилатов межфазной поликонденсацией.

Раствор дихлорангидрида изофталевой кислоты в тетрагидрофуране смешивают с водно-щелочным раствором *м*-фенилендиамина при температуре 5—10 °С и интенсивном перемешивании. Выделяющийся при поликонденсации хлористый водород связывается растворенной содой (или щелочью), а полимер выпадает

из раствора в виде порошка. Порошок отфильтровывают, многократно промывают горячей водой и сушат в вакууме при 100—110 °С в течение 2—3 ч.

Другие ароматические полиамиды. Кроме изофталевой кислоты для получения ароматических ПА применяют терефталевую и дифенилоксид-4,4′-дикарбоновую кислоты, а вместо *м*-фенилендиамина берут *п*-фенилендиамин, 4,4′- и 3,3′-диаминодифенилсульфоны, которые получают поликонденсацией в растворе диметилацетамида и *N*-метил-2-пирролидона.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАМИДОВ

В производстве ПА используются исходные вещества, являющиеся горючими и токсичными продуктами. Наиболее токсичны алифатические и ароматические диамины (см. гл. XV). Лактамы хотя и менее токсичны, чем амины, но их предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений все же низка (10 мг/м³).

Все типы полиамидов в твердом состоянии — нетоксичные материалы, однако, если они выпускаются и используются в виде порошков, следует предупреждать образование пыли в воздухе, поскольку пылевоздушные смеси взрывоопасны, и своевременно производить уборку помещений.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ

Алифатические ПА представляют собой твердые роговидные непрозрачные продукты от белого до светло-желтого цвета, плавящиеся в узком температурном интервале, °С:

П-6	210—215	П-12	178—179
П-7	220—225	П-66	255—261
П-11	186—187	П-610	215—221

Узкий интервал температур плавления ПА свидетельствует о высокой концентрации кристаллической фазы (40—70%) и малой полидисперсности. ПА нерастворимы в обычных растворителях — спиртах, сложных эфирах, кетонах и углеводородах, но растворяются в таких высокополярных жидкостях, как фенолы, кислоты (серная, муравьиная, уксусная), хлорированные и фторированные спирты, а также в растворах некоторых солей (например, полиамид П-66 образует вязкие растворы в смеси хлорида кальция с метиловым спиртом). Они устойчивы к действию минеральных масел и жиров, воды, грибков, бактерий и плесени.

Молекулярная масса технических ПА находится в пределах 8000—25 000. ПА обладают небольшой плотностью, высокой прочностью, особенно к ударным нагрузкам, хорошей масло- и бензостойкостью, низким коэффициентом трения и неплохими диэлектрическими показателями. Механические свойства различных ПА близки (таблица). Повышение рабочей температуры, жесткости, прочности и стабильности размеров изделий может быть достигнуто введением в ПА до 30% рубленого стеклянного волокна.

Физико-механические свойства алифатических полиамидов

Свойства	П-6	П-7	П-11	П-12	П-66	П-610
Плотность, кг/м³	1130	1130	1040	1020	1140	1100
Разрушающее напряжение, МПа						
при растяжении	66—80	60—70	50—70	45—55	80—110	50—58
при изгибе	90—100	—	—	65—70	100—120	80—90
при сжатии	85—100	—	60—110	60—63	100—120	70—90
Ударная вязкость, кДж/м²	100—120	120—150	—	90—100	100—130	80—125
Относительное удлинение, %	80—150	100—200	200—300	250—300	80—100	100—150
Твердость по Бринеллю, МПа	140—150	140—150	70—80	74—78	80—120	100—150
Теплостойкость по Мартенсу, °С	50—55	50—55	50—55	45—50	65	—
Температура размягчения по Вика, °С	160—180	200	160—165	140	230	—
Температура хрупкости, °С	−25÷−30	—	−55÷−70	−70÷−90	−25÷−30	−60
Водопоглощение, %	8—12	6—7	0,5—1,5	0,5—1,5	7—8	—
Коэффициент трения	0,14	—	0,12—0,18	—	0,15	—

Вода при температурах до 100 °С не действует на ПА даже при многолетнем контакте, но при 150 °С и выше под давлением она может вызывать полный гидролиз. Щелочи лишь немного эффективнее воды, но кислоты заметно гидролизуют ПА. Особенно сильно действуют минеральные кислоты, даже разбавленные. Сильные органические кислоты (щавелевая, молочная) в водных растворах вызывают распад ПА, но слабые органические кислоты почти не оказывают действия на амидную связь. Окисляющие агенты (азотная кислота, перекись водорода, растворы перманганата калия), отбеливающие вещества, содержащие свободный хлор, вызывают быстрое разрушение полимера.

Под действием солнечного света, УФ-лучей и переменной влажности постепенно происходит деструкция полимера, выражающаяся в уменьшении молекулярной массы, потере механической прочности и эластичности.

Водопоглощение ПА, особенно П-6 и П-66, довольно значительно. Диэлектрические свойства их ухудшаются с увеличением

водопоглощения и повышением температуры. Одним из проявлений изоляционных свойств ПА является легкость накопления зарядов статического электричества.

ПА можно перерабатывать в изделия различными методами: простым литьем, литьем под давлением, прессованием, вальцеванием, каландрованием, экструзией, вытяжкой, штамповкой и центробежной отливкой. Недостатками ПА являются высокая температура плавления, небольшой интервал пластичности, трудная совместимость с пластификаторами и стабилизаторами. Смешанные ПА обладают более низкой температурой плавления, лучшей растворимостью и большей зоной пластичности (до 30 °С), поэтому их можно перерабатывать в изделия на обычном оборудовании. Смешанные ПА применяются для получения пленочных материалов, покрытий по дереву, металлу, бетону, керамике и коже, прокладочных материалов и клеев. Они легко совмещаются с пластификаторами, стабилизаторами, красителями и пигментами.

Хорошим методом соединения деталей, изготовленных из ПА, является сварка, осуществляемая подобно сварке ПВХ, ПЭ и других термопластов, и склеивание.

ПА широко применяют в машиностроении для изготовления антифрикционных изделий: подшипников скольжения, элементов шарнирных сочленений, частей ходовых винтов, различного рода ползунков, шестерен и т. д. Крупногабаритные изделия подобного типа изготовляют из капролона. Подшипники из ПА можно применять как без смазки, так и при смазке водой и различными маслами. Вводя порошковые наполнители (графит, дисульфид молибдена, свинец и др.), повышают коэффициент теплопроводности ПА. Основными преимуществами подшипников из ПА являются: небольшой вес, бесшумность работы, возможность эксплуатации без смазки, способность работать в воде, углеводородах и растворах щелочей, низкий коэффициент трения, хорошая прочность и устойчивость к абразивному действию твердых частиц.

ПА также применяют в текстильной промышленности (обшивка вытяжных валиков прядильных машин, веретена, гнезда для веретен и др.); в производстве электротехнической и телефонной аппаратуры (каркасы катушек, переключатели, шайбы, прокладки, изолирующие кожухи, гайки, болты, кнопки, счетный механизм электросчетчика, шестерни и трубки осциллографов и т. д.); в автомобилестроении (корпус клапана вентиляции картера, крыльчатка водяного насоса, шланги для смазывания подшипника включения сцепления, масленки подшипника включения сцепления, кнопки сигнала, бензоотстойник, парожидкостный сепаратор для бензина и др.). Стеклонаполненные ПА применяют для изготовления конструкционных деталей (каркасов, корпусов, втулок, плат и др.). Детали из ПА изготовляют методом литья под давлением.

Трубы и шланги из ПА готовят экструзией. Из них прокладывают масло- и бензопроводы, трубопроводы для гидравлических систем. Трубы легкие и прочные, выдерживают широкий интервал рабочих температур (от —40 до 100 °С), атмосферостойкость их повышается при введении в качестве наполнителя сажи. Ряд ПА (П-11, П-12 и др.) являются хорошими электроизоляционными материалами:

	П-6, П-7, П-66, П-610	П-11, П-12
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	4,4—4,6	3,0—3,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,03	0,02
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	$2 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$—$2 \cdot 10^{15}$
объемное, Ом·м	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$—$6 \cdot 10^{13}$
Электрическая прочность, МВ/м	20—22	22—25

Полиамидные пленки получают из расплава или из растворов. Они имеют высокие физико-механические показатели, хорошую эластичность и газопроницаемость, стойки к жирам и маслам, ароматическим углеводородам, слабым и концентрированным щелочам, пропускают УФ-лучи. Капроновую пленку получают методом отливки из расплава на вращающийся барабан с последующей вытяжкой в одном или в двух направлениях. Она выпускается шириной 1200—1300 мм, длиной до 300 м и толщиной 0,05—0,12 мм. Ее применяют в качестве упаковочного, прокладочного и герметизирующего материала.

Из-за низкой адгезии к различным материалам ПА не применяются в качестве клеев, но введение в них метилольных групп, а также модификация их эпоксидными, фенолоформальдегидными и другими смолами делает их пригодными для изготовления клеев. Такие клеи обладают хорошей адгезией ко многим материалам: силикатному и органическому стеклу, металлам (алюминию, сплавам алюминия, магнию, меди, латуни), керамике, бетону, бумаге, тканям, химически обработанной резине и пластмассам (текстолиту, гетинаксу, пенополистиролу, аминопластам). Метилолполиамидные клеи могут быть использованы в авиационной, машиностроительной, кожевенно-обувной, полиграфической, пищевой и других отраслях промышленности.

Ароматические ПА, обладая рядом специфических свойств, находят разнообразное применение. Их выпускают в виде наполненных пластмасс конструкционного и электроизоляционного назначения, пленок толщиной 5—100 мкм с теплостойкостью 250—350 °С и лаков для получения электроизоляционных покрытий.

Ниже указаны свойства двух марок фенилона (полимер марки 02 обладает большей молекулярной массой, чем полимер марки П):

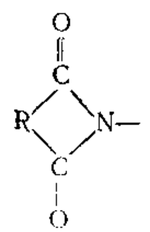
	П	С2
Плотность, кг/м³	1350	1350
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	900	1200
изгибе	1200	2000
сжатии	2200	2100
Ударная вязкость, кДж/м²	20	35
Твердость по Бринеллю, МПа	180	220
Водопоглощение, %, не более	0,5	0,5
Морозостойкость, °С	−70	−70
Температура размягчения по Вика, °С	260	270
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	4,9	4,9
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,02	0,02
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$7 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{12}$
Электрическая прочность, МВ/м, при толщине пленки		
0,1 мм	100	100
1 мм	37	37
3 мм	18	18

Ароматические ПА эксплуатируются в широком интерва температур и благодаря прочности, жесткости и твердости выс пают как заменители металлов (вкладыши подшипников ско жения, рольгангов прокатных станов, каландров и вальцов д переработки пластмасс, узлов трения в двигателях внутренне сгорания, зубчатых колес и др.) и других типов пластмасс. Ш роко используется фенилон в электро-, радио- и электронной т нике (детали малогабаритных реле, каркасы реостатных дат ков, корпуса микровыключателей и др.).

Глава XVII

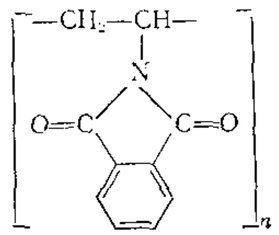
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ

Полиимиды (ПИ) — высокомолекулярные соединения, сод жащие в боковой (первая группа полимеров) или в основн (вторая группа полимеров) цепи циклическую имидную груп

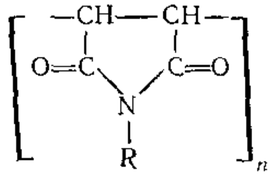


К первой группе относятся полимеры *N*-винилимидов дикар новых кислот, например фталевой, янтарной (I), и имидов нещ

дельных дикарбоновых кислот, например малеиновой (II):

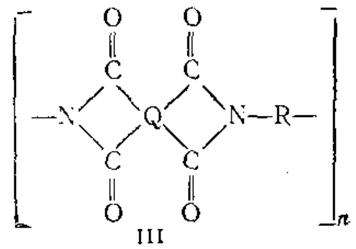


I

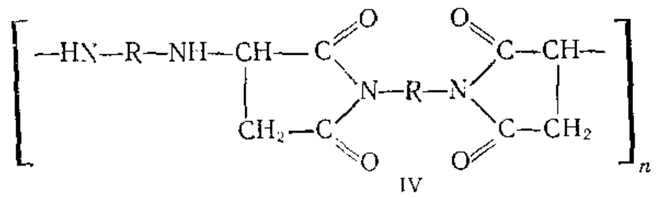


II

Вторая группа включает полимеры производных имидов тетракарбоновых кислот (III) и полимеры на основе бисмалеинимидов (IV):



III



IV

где Q — остаток ароматической, алифатической или гетероциклической тетракарбоновой кислоты; R — арилен, алкилен или двухвалентный гетероциклический радикал.

Среди полиимидов ароматических, гетероциклических, алифатических и алициклических тетракарбоновых кислот наибольшее распространение в настоящее время получили линейные ароматические полиимиды (Q и R относятся к ароматическому ряду). Ароматические ПИ — новый тип термостойких полимеров, получаемых на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов. В зависимости от строения исходных веществ полиимиды могут быть как неплавкими, так и размягчающимися при высоких температурах. Наличие ароматических и имидных циклов придает им длительную термическую устойчивость до 300—350 °С.

Основное применение ПИ — авиационная, ракетная и космическая техника. Мировое производство ПИ в 1975 г. составило примерно 30 тыс. т. Получают дальнейшее развитие не только ПИ, но и полиимидоамиды и полиимидоэфиры — полимеры, обладающие лучшей перерабатываемостью в изделия.

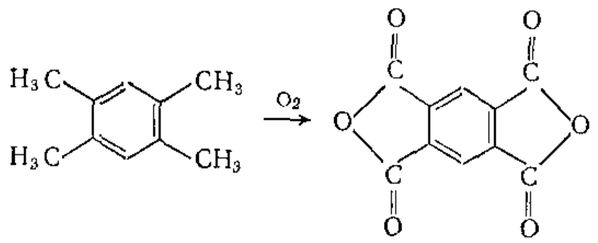
ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА

Общим способом получения ПИ является двухстадийная поликонденсация диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов, протекающая через промежуточную стадию — образование полиамидокислоты.

Из диангидридов тетракарбоновых кислот наиболее широко используются пиромеллитовый, 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновый 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновый, 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновый, а из диаминов — 4,4′-диаминодифенилоксид, 4,4′-диаминодифенилсульфон, *м*- и *п*-фенилендиамины, бензидин.

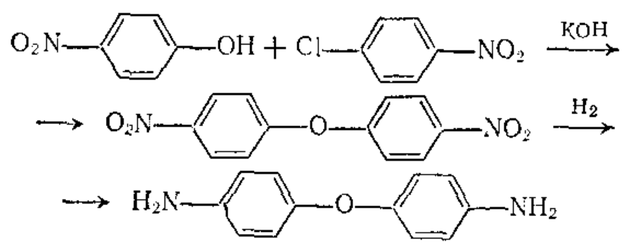
Первым промышленным полиимидом стал поли-N,N′-(4,4′-дифенилоксид)пиромеллитимид (ПМИ) благодаря его высоким эксплуатационным свойствам и доступности исходного сырья — пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилоксида (диаминодифенилового эфира).

Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) получают окислением дурола в паровой фазе в присутствии кислорода воздуха и катализаторов или в жидкой фазе азотной кислотой:



ПМДА — *белое кристаллическое вещество с температурой плавления* 286—287 °С.

4,4′-Диаминодифениловый эфир (ДАФЭ) синтезируют из *п*-нитрофенола и *п*-нитрохлорбензола в две стадии: сначала выделяют динитродифениловый эфир, который восстанавливают до диамина:

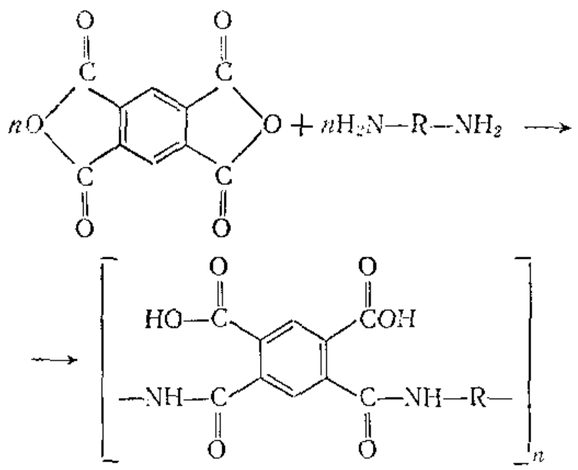


ДАФЭ — кристаллическое вещество с температурой плавления 191—192 °С.

Технологический способ производства ПМИ включает следующие стадии: приготовление раствора диамина, получение полиамидокислоты, получение полиимида.

Приготовление 10—15%-ного раствора диамина осуществляется растворением при 20—70 °С ДАФЭ в полярном растворителе (диметилацетамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде или *N*-метилпирролидоне).

Растворитель не должен содержать влаги и других примесей. Получение полиамидокислоты (ПАК) происходит по реакции:

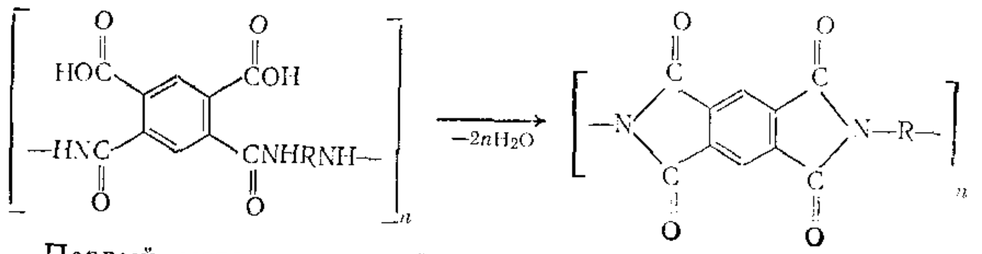


В раствор диамина при 15—35 °С и перемешивании постепенно загружают порошкообразный ПМДА (мольное соотношение диамин : ПМДА = 1 : 1). По мере протекания реакции вязкость раствора увеличивается вследствие образования ПАК. На этот процесс влияет чистота исходного сырья и растворителя, температура реакции. Наличие примесей в исходных продуктах препятствует получению высокомолекулярной ПАК (среднечисленная молекулярная масса от 13 000—55 000). Повышенная температура (особенно более 50 °С) способствует частичной циклизации ПАК и выделению воды, которая вызывает деструкцию ПАК и снижение ее молекулярной массы. При циклизации на 30% ПАК теряет растворимость. *Избыток одного из компонентов также приводит к снижению* молекулярной массы полимера. Длину цепей ПАК регулируют *добавлением небольших количеств регуляторов*, например фталевого ангидрида.

Изучение кинетики образования ПАК показало, что реакция заключается в нуклеофильной атаке аминогруппы с раскрытием ангидридного цикла и *достигает равновесия после того, как прореагирует* примерно 78% диангидрида. Растворы ПАК мало стабильны при хранении, так как *под действием воды и при разбавлении* протекает гидролитическая деструкция. Поэтому растворы ПАК (обычно 15—25%-ные) сразу же после приготовления используют для переработки в изделия (пленки, волокна и др.). Если надо получить порошкообразную ПАК, то ее выделяют осаждением из раствора в большой избыток осадителя. При этом некоторая часть полимера деструктируется.

ПАК — волокнистые или порошкообразные вещества белого цвета, растворимые в различных амидах, диметилсульфоксиде и в их смесях с ароматическими углеводородами (бензолом, ксилолом и др.) с молекулярной массой $\bar{M}_w = 25\,000 \div 27\,000$ и $\bar{M}_n = 13\,000 - 55\,000$.

ПИ из ПАК образуются под действием дигидратирующих веществ или при нагревании:



Первый метод, имеющий важное значение при изготовлении изделий из пресс-порошков, некоторых типов пленок и волокон, осуществляют путем длительной (до 24 ч) обработки ПАК дегидратирующим агентом (уксусным ангидридом) в присутствии третичного амина (пиридина, хинолина) в среде органического растворителя (в бензоле) при 15—30 °С. Затем полиимид промывают растворителем (диоксаном) и для завершения реакции и удаления адсорбированного растворителя нагревают последовательно в вакууме при 130—150 °С и 300 °С. В этом случае образуется ПИ с большей молекулярной массой.

Второй метод (термический) является основным методом получения ПИ и осуществляется при нагревании. Приготовленные из раствора ПАК пленки или волокно, либо пропитанный раствором ПАК наполнитель (порошковый, стекловолокно или стеклянную ткань) высушивают от растворителя в термокамере при 120—150 °С в атмосфере сухого азота. При этом примерно за 20 мин происходит циклизация части звеньев ПАК на 40—90%. Процесс циклизации заканчивают при более медленном повышении температуры до 300 °С (за 1—1,5 ч) в вакууме или в атмосфере сухого азота. ПИ с оптимальными свойствами получают при максимальной циклизации амидных звеньев полимера в имидные.

Наиболее удобен в промышленности одностадийный способ получения растворимых и плавких ПИ. Раствор ПАК нагревают при 190—210 °С в токе сухого азота. Растворителями ПАК и ПИ являются высококипящие вещества: нитробензол, бензонитрил, сульфолан и др. Выделяющуюся в результате реакции воду либо отгоняют, либо связывают в растворе.

Раствор ПИ может быть непосредственно использован в качестве лака для получения покрытий, пленок, пропитки наполнителя или из него выделяют полимер отгонкой растворителя или осаждением в осадитель.

Растворимые ароматические ПИ получают в том случае, если в качестве одного из компонентов берут диамины с объемными циклическими группами [например, бис(4-аминофенил)фталимид].

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА

ПМИ — твердый, негорючий, аморфный полимер золотистого цвета с плотностью 1420 кг/м³. Он не растворяется в органических растворителях, инертен к действию масел и разбавленных кислот.

Гидролизуется концентрированными растворами кислот и щелочей, паром и кипящей водой при длительном воздействии, неустойчив к обработке первичными и вторичными аминами.

ПМИ не плавится (его температура размягчения превышает температуру разложения), устойчив к действию радиации (γ-лучей, быстрых электронов и нейтронов) и к длительному нагреванию до 350 °С. При нагревании на воздухе ПМИ начинает разлагаться при 435 °С, полностью деструктируя за 20 ч; при 485 °С этот процесс заканчивается через 5 ч, после 15-часового нагревания при 400 °С в атмосфере гелия потеря в массе составляет 1,5%, а при 500 °С — 7%. Деструкция ПМИ сопровождается распадом имидных циклов с выделением окиси и двуокиси углерода и образованием карбонизированного азотсодержащего остатка.

Для ПМИ характерен низкий коэффициент трения по стали (0,05—0,17) и высокая теплопроводность 150—180 Вт/(м·°С).

ПМИ находит разнообразное применение. Из него получают пленки, конструкционные антифрикционные и армированные материалы, лаки и эмали, клеи и волокна для электро- и радиотехники, машиностроения, авиации, ракетной и космической промышленности.

Пленки. Пленки готовят двухстадийным методом. Вначале получают пленку поливом раствора ПАК в диметилацетамиде или диметилформамиде на бесконечную ленту или полированный металлический барабан поливочной машины. Образовавшуюся пленку высушивают на подложке в атмосфере азота при 100 °С. На второй стадии пленку из ПАК подвергают химической или термической циклизации. При химической циклизации пленку в течение 24 ч выдерживают при комнатной температуре в смеси пиридин — уксусный ангидрид, затем промывают в течение 2 ч в диоксане, после чего нагревают на воздухе 1 ч при 130 °С и 1 мин при 380 °С. Термической циклизации подвергают только тонкие пленки (обычно не толще 200 мкм).

Выпускают пленки толщиной 12—100 мкм. Пленка имеет высокие физико-механические свойства, особенно при повышенных температурах (150 °С и выше); прочность ее на разрыв больше, чем у алюминия. Срок службы на воздухе при 250 °С — 10 лет, при 275 °С — 1,5 года, при 300 °С — 3 мес, при 350 °С — 6 сут и при 400 °С — 12 ч.

Ниже приведены свойства полиимидных пленок (I), пресс-материалов (II) и стеклопластиков (III):

	I	II	III
Плотность, кг/м³ . . .	1390—1420	1390—1410	1650—1720
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении . .	1200—1600	1000—1300	355—488
изгибе	—	1800—2300	—
сжатии	—	2000—2300	—
Относительное удлинение, %	20—60	9—20	1,1—2,0

Ударная вязкость, кДж/м²	—	60—120	—
Твердость по Бринеллю, МПа	—	180—280	460—500
Водопоглощение, %	—	0,18—0,29	0,3—0,8
Температура размягчения по Вика, °С	—	280	—
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,5—3,9	3,2—3,5	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,003—0,0005	0,0038—0,0066	0,003—0,005
Удельное электрическое сопротивление			
поверхностное, Ом	—	$2 \cdot 10^{15}$—$2 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{13}$—$3{,}5 \cdot 10^{14}$
объемное, Ом·м	$5 \cdot 10^{14}$—$5 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{13}$—$13 \cdot 10^{14}$	$5{,}6 \cdot 10^{11}$—$6{,}5 \cdot 10^{12}$
Электрическая прочность, МВ/м	150—200	22—29	—

Диэлектрические свойства ПМИ значительно выше аналогичных свойств пластмасс на основе фенолоформальдегидных смол (целлюлозный наполнитель) и кремнийорганических смол (минеральный наполнитель) не только при 20 °С, но и при повышенных температурах. Пленка по электроизоляционным свойствам при повышенных температурах (более 150 °С) превосходит все органические изоляционные материалы и пригодна при изготовлении моторов, катушек, проводов, кабелей, трансформаторов, конденсаторов, а также магнитных лент и печатных радио- и электронных схем, мембран топливных насосов и др. Металлизированная пленка используется в космической технике.

Двухслойные пленки на основе ПМИ в качестве второго слоя содержат полимер и сополимеры тетрафторэтилена, другие полиимиды. Они обладают повышенной износостойкостью и хорошей электрической прочностью.

Пресс-материалы. ПМИ выпускают в виде блоков и листов, получаемых прессованием ПАК как в чистом виде, так и наполненной до 80% антифрикционными наполнителями (графитом, дисульфидом молибдена, политетрафторэтиленом, металлическими порошками, окислами металлов и др.). Блоки также готовят прессованием порошков ПИ по методу, имеющему много общего с порошковой металлургией.

Прессовочные ПИ могут длительно эксплуатироваться при 220—260 °С. Они не склонны к ползучести, особенно при высоких температурах, легко обрабатываются резанием и штампованием. Находят применение для изготовления подшипников, седел клапанов, лопаток компрессоров, уплотнений и других изделий.

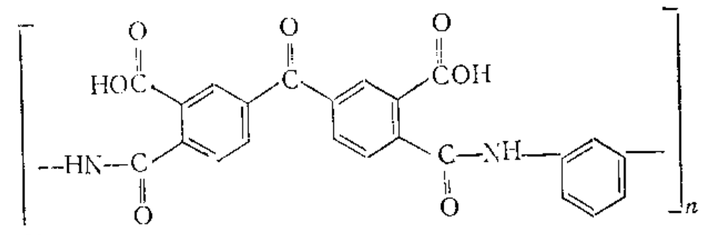
Стеклопластики. Стеклопластики получают на основе 15—75%-ных растворов ПАК и стеклянной ткани или стеклянного волокна вакуумным формованием или автоклавным методом, при котором облегчается удаление летучих и получаются стеклопластики с меньшей пористостью.

Наиболее высокие механические свойства имеют стеклопластики на основе стеклянной ткани при содержании связующего от 26 до 37%. Их отличительной особенностью является высокая прочность при 300—340 °С и хорошая стойкость к окислению при повышенных температурах.

Стеклопластики применяют в конструкциях сверхзвуковых транспортных самолетов для изготовления обтекателей антенн, конструкций фюзеляжа и носового обтекателя.

Клеи. Растворы ПАК с содержанием сухого вещества 12—25% используются не только для получения покрытий по проводам, волокна аримид, но и в качестве клеев. Недостатком растворов является необходимость тщательной защиты их от влаги и повышенных температур из-за гидролиза ПАК. Сухие клеи выпускают в виде пленок ПАК и в виде стеклянной ткани с нанесенной на нее ПАК.

Наибольшее применение для получения клеев нашли полиамидокислоты, изготавливаемые из диангидрида 3,3′, 4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты и *м*-фенилендиамина (или 3,3′-диаминобензофенона):



Прочность склеивания при сдвиге достигает 13—25 МПа, если склеивание проводили при 300 °С, в течение 50—60 мин под давлением 0,3—1,4 МПа.

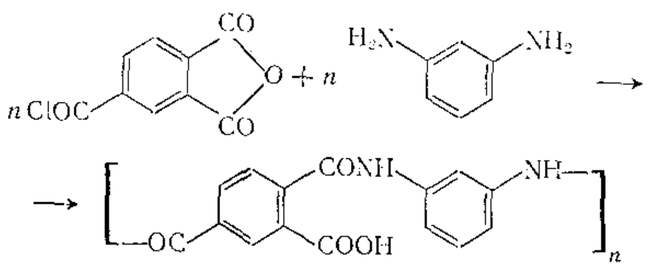
Клеевые соединения, полученные с применением ПИ, отличаются высокой стойкостью к термической, термоокислительной и радиационной деструкции, влаго- и химической стойкостью. Клеи находят применение в космической технике, приборостроении, авиационной и электротехнической промышленности для склеивания практически всех металлов, некоторых типов керамики, полиимидных пленок и изделий.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОАМИДОВ

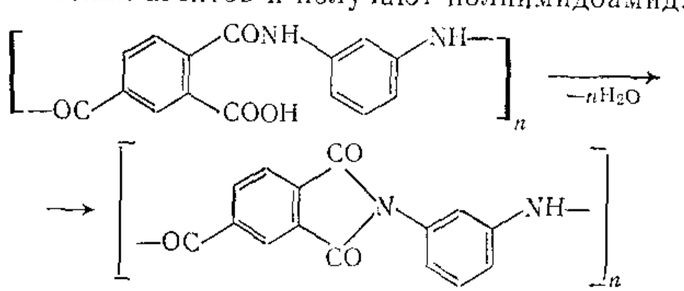
Полиимидоамиды — полимеры, содержащие в основной цепи имидные и амидные группы. Существует несколько способов их получения, но основным является синтез из ангидрида трикарбоновой кислоты и диаминов. Берут хлорангидрид тримеллитового ангидрида и следующие диамины: *м*- и *п*-фенилендиамины, 4,4′-диаминодифенилоксид, 4,4′-диаминодифенилметан, бензидин.

Процесс получения полиимидоамидов так же, как и ПИ, состоит из двух стадий. Сначала получают ПАК при температурах от —10

до 20 °С в растворе диметилформамида или диметилацетамида до реакции:



ПАК данного типа более устойчивы, чем ПАК, получаемые из диангидридов. Затем проводят циклизацию под влиянием нагревания или химических агентов и получают полиимидоамид:



Полиимидоамиды — аморфные линейные полимеры светло-желтого цвета плотностью 1400 кг/м³. Они растворяются в диметилформамиде и диметилацетамиде с добавкой хлорида лития, в концентрированной серной кислоте. Их температура стеклования 250—275 °С, а температура размягчения 420—450 °С, превышающая температуру термоокислительной деструкции; теплостойкость (220 °С) ниже теплостойкости ароматических ПИ. Перерабатывают полиамидоамиды при небольшом давлении и температурах 315—425 °С. Они сохраняют значительную прочность после 1000 ч прогрева при 340 °С. Наполненные стекловолокном полиимидоамиды превосходят по прочности алюминий, нержавеющую сталь и сплавы титана при работе в условиях высоких температур.

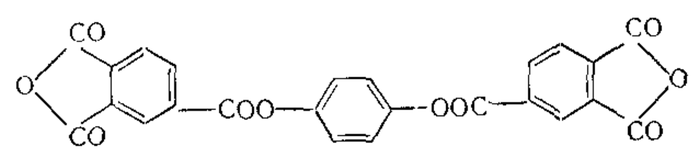
Ароматические полиимидоамиды пригодны в качестве высокопрочных клеев, пленок, эмалей и покрытий. Предел прочности при срезе клеевых соединений с металлом при 20 °С составляет 20 МПа, более 50% прочности сохраняется после пребывания материала на воздухе при 260—315 °С в течение 1000 ч. При склеивании применяют давление до 1,5 МПа; продолжительность отверждения составляет 5 мин при 400 °С.

Диэлектрические свойства этих полимеров мало изменяются при повышении температуры и являются достаточно высокими даже при температурах, близких к 260 °С.

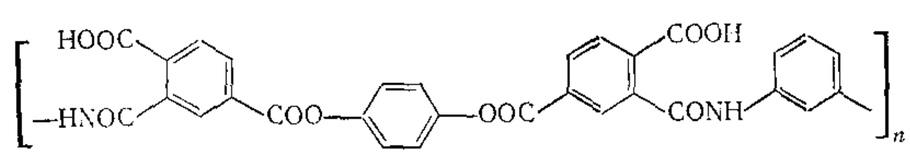
Полиимидоамиды применяются в самолетостроении и ракетной технике, при изготовлении тепловых щитов, выхлопных сопел ракет, головных частей снарядов, обтекателей радиолокационных антенн, печатных схем и др.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОЭФИРОВ

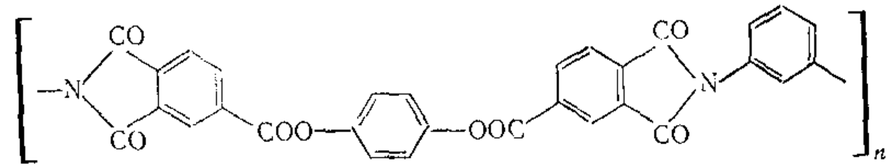
Полиимидоэфиры — полимеры, содержащие в основной цепи имидные и сложноэфирные группы. Получают их из диангидридов и ароматических диаминов (1-й способ). Диангидрид готовят из хлорангидрида тримеллитовой кислоты и диоксипроизводного, например гидрохинона, или получают его переэтерификацией тримеллитовой кислоты с диацетатом гидрохинона:



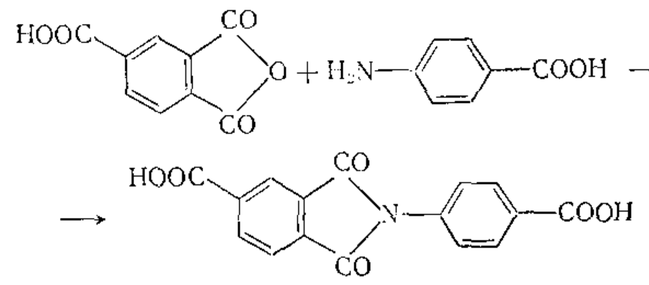
При взаимодействии диангидрида с ароматическим диамином (например, *м*-фенилендиамином) образуется полиэфироамидокислота:



Полиэфироамидокислота при термической обработке дегидратируется с образованием полиимидоэфира следующего строения:

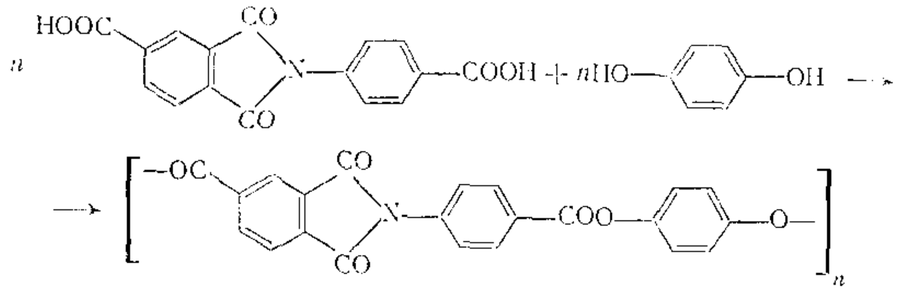


Можно исходить из дикарбоновых кислот и диоксипроизводных (2-й способ). Получают дикарбоновую кислоту из ангидрида тримеллитовой кислоты и ароматической аминокислоты по реакции:



При взаимодействии такой дикарбоновой кислоты с гидрохиноном в расплаве при температуре выше 200 °С в присутствии

катализаторов получают полиимидоэфир:



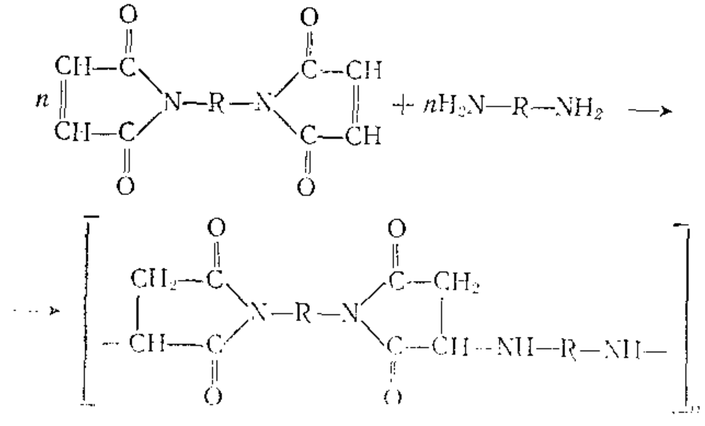
Варьированием в широких пределах исходных продуктов можно получать полиимидоэфиры с температурой плавления от 250 до 500 °С. Пленки из них имеют разрушающее напряжение при растяжении до 100—150 МПа при 20 °С и 40—60 МПа при 200 °С. Пригодность пленок сохраняется даже после выдержки в течение 700 ч при 240 °С. По термоокислительной стабильности полиимидоэфиры уступают ПИ, но превосходят полиарилаты.

Полиимидоэфиры — аморфные полимеры белого или светло-желтого цвета, нерастворимые в большинстве растворителей.

Из полиимидоэфиров изготавливают изделия электроизоляционного назначения, пленки, покрытия и клеи.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАСПАРГИНИМИДОВ

При переработке в изделия ароматических ПИ, в том числе наиболее распространенного ПМИ, встречаются трудности, вызванные тем, что образование имидных циклов происходит при высоких температурах, наблюдается выделение газообразных продуктов и требуется применение высоких давлений. Кроме того, давление и температуру нужно повышать постепенно, а при охлаждении до комнатной температуры давление выделяющихся газов нужно снять до момента извлечения изделия из формы. Одним из новых ПИ, лишенных части указанных недостатков, является полиаспаргинимид, получаемый взаимодействием бисмалеинимидов с ароматическими диаминами по реакции:



где R — группа, содержащая ароматические циклы и являющаяся частью ароматического диамина (*м*- или *п*-фенилендиамина, 4,4′-диаминодифенилметана, 4,4′-диаминодифенилового эфира, 4,4′-диаминодифенилсульфона).

Полиаспаргинимиды получают нагреванием эквимольных количеств компонентов при 180—190 °С в течение 1 ч в крезоле в присутствии катализатора (уксусной кислоты) или без растворителя в расплаве. При этом не выделяются газообразные продукты. Полиаспаргинимиды имеют светло-желтую окраску, растворяются в растворителях фенольного и амидного типов (крезоле, диметилформамиде, диметилацетамиде и др.) и не разлагаются при нагревании до 350 °С. Это аморфные полимеры с температурой размягчения 210—300 °С, легко перерабатываемые в изделия и поддающиеся механической обработке. Способность к переработке зависит от молекулярной массы ПИ.

На практике готовят композиции из бисмалеинимида, диамина, взятого в меньшем количестве, чем требуется по реакции, и наполнителя (порошкообразного или волокнистого). При необходимости вводится растворитель (например, при производстве связующих, клеев, лаков). Нагревание композиции приводит к ее отверждению вследствие двух одновременно протекающих реакций: присоединения диамина по двойной связи и радикальной полимеризации по двойным связям. При этом получают полимеры трехмерной структуры, обладающие высокой теплостойкостью.

Композиции допускают высокое наполнение (до 85%), а использование их для изготовления стеклопластиков приводит к получению малопористых материалов. Свойства полиаспаргинимидов (I), пресс-материалов на их основе, наполненных графитом (II), и слоистых пластиков (III) приведены ниже:

	I	II	III
Плотность, кг/м³	1300	1430—1550	1950
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	50—80	70—75	350
изгибе	130	—	490—550
сжатии	200	110—140	350
Твердость по Бринеллю, МПа	—	250—300	—
Водопоглощение, %	2,2	0,6	0,3

Хорошие механические свойства сохраняются до 250 °С.

Пресс-материалы, наполненные графитом и дисульфидом молибдена, применяются для изготовления подшипников, втулок и элементов скольжения. Изготавливают их прессованием при 220—250 °С и давлении 20 МПа с последующей термообработкой в течение 24 ч при 250 °С.

Слоистые пластики получают пропиткой стеклянной ткани 40—50%-ным раствором ПИ в *N*-метилпирролидоне. Отличительной их особенностью является длительный срок службы при 200—250 °С, стойкость к действию воды, перегретого пара и радиации. Они находят применение при изготовлении многослойных печатных плат в радиотехнике и электронике.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ ПОЛИИМИДОВ

При производстве ПИ применяют диангидриды, дикарбоновые кислоты и диамины. Требования к ним по токсичности аналогичны требованиям к другим подобным соединениям (см. гл. XIV и XV). Поскольку при производстве и использовании ПИ употребляются растворители (диметилформамид, диметилацетамид и метилпирролидон), то при работе с ними следует руководствоваться нормами и инструкциями, установленными для огнеопасных растворителей (например, температура вспышки диметилформамида 59 °С). Наиболее вредное действие на человека оказывает диметилформамид. Ниже указаны предельно допустимые концентрации растворителей в воздухе производственных помещений, мг/м³:

Диметилформамид	10
Диметилацетамид	35
Метилпирролидон	100

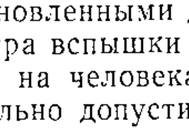
В случае попадания растворителей или растворов на кожу, загрязненное место следует немедленно обработать раствором соды и промыть водой.

Порошки ПИ могут образовывать взрывоопасные смеси с воздухом. Нижний предел взрываемости составляет 31,3 г/м³. Все ПИ не оказывают вредного действия на организм человека при производстве, переработке и эксплуатации, лишь их склеивание и сварка требуют тщательной вентиляции и установки местных отсосов.

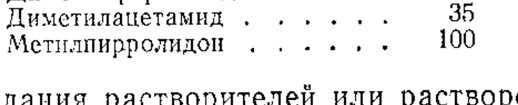
Глава XVIII

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

Полиуретаны (ПУ) представляют собой продукты взаимодействия полиизоцианатов с полиспиртами, содержащие в макромолекулах уретановые группы:



Линейный ПУ, полученный из диола HO—R—OH и диизоцианата O=C=N—R′—N=C=O, имеет строение:



ПУ — перспективные полимеры, относящиеся к группе среднетоннажных. Среди них ведущее положение (80—90% от всех видов полиуретановых материалов) занимают пенополиуретаны (ППУ), используемые в строительстве, мебельной промышленности, автомобиле- и судостроении и в других отраслях. Другие ПУ применяют в качестве заливочных и уплотнительных масс, клеев, искусственной кожи и покрытий.

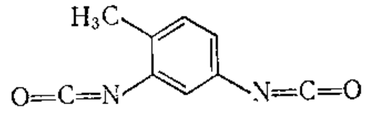
ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Основным сырьем для получения всех видов ПУ служат полиизоцианаты и полиспирты (полиолы).

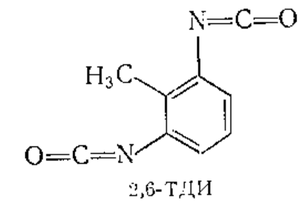
Полиизоцианаты. Для производства ПУ применяют ди-, три- и полиизоцианаты. Низкомолекулярные ди- и триизоцианаты получают взаимодействием алифатических и ароматических ди- и триаминов с фосгеном при 20—160 °С:



Наиболее распространенными являются гексаметилендиизоцианат (ГДИ) O=C=N(CH₂)₆N=C=O, толуилендиизоцианат (ТДИ) в виде смесей двух изомеров 2,4- и 2,6-ТДИ в соотношении 65/35 или 80/20:

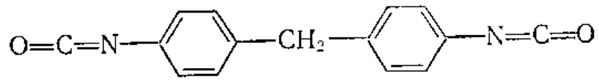


2,4-ТДИ

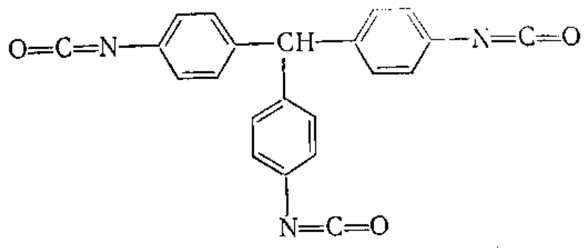


2,6-ТДИ

4,4′-дифенилметандиизоцианат (МДИ):

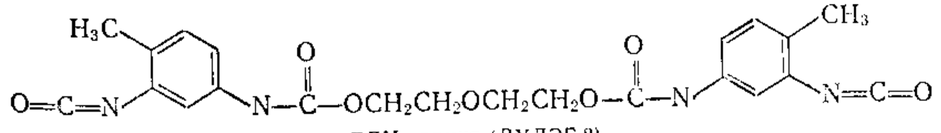


4,4′,4″-трифенилметантриизоцианат (МТИ):

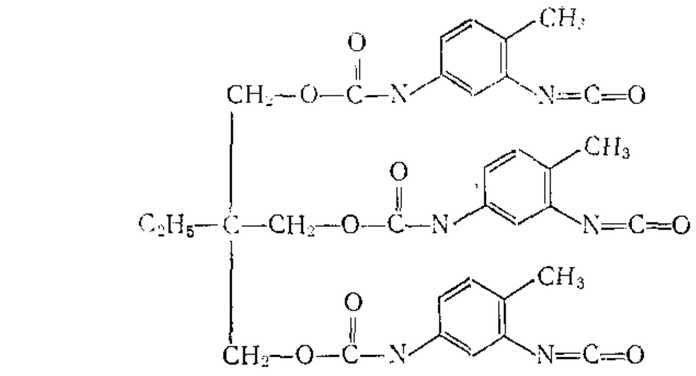


Свойства диизоцианатов представлены в табл. XVIII.2.

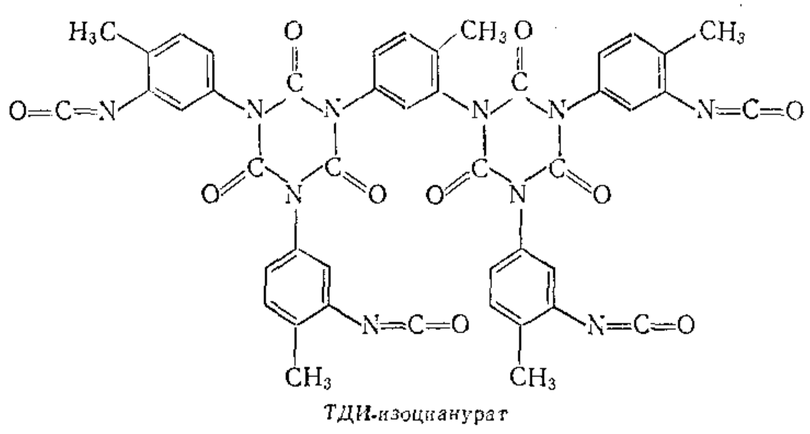
Из низкомолекулярных диизоцианатов готовят более высокомолекулярные продукты, обладающие пониженной летучестью и токсичностью. Промышленное значение получили аддукты ТДИ с диэтиленгликолем и триметилолпропаном, полимеры с изоциануратной структурой на основе ТДИ и ГДИ (ТДИ-изоцианурат, ТДИ/ГДИ-изоцианурат), применяемые в виде 10—50%-ных растворов в ТДИ:



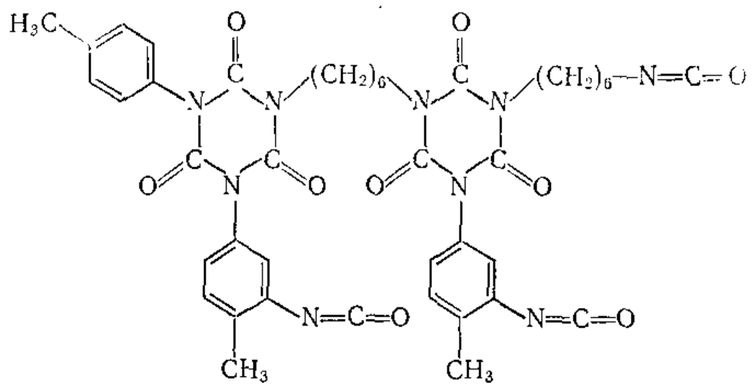
ТДИ-аддукт (ДУДЭГ-2)



ТДИ-аддукт



ТДИ-изоцианурат



ТДИ/ГДИ-изоцианурат

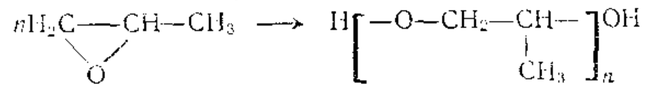
Полиолы. В качестве гидроксилсодержащих соединений применяют низкомолекулярные диолы (*1,4-бутандиол*) и более *высокомолекулярные жидкие сложные* и простые полиэфиры с молекулярной массой 400—6000.

Сложные полиэфиры (ПЭФ) получают из адипиновой или себациновой кислоты и гликолей (этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропиленгликоля). В рецептуры некоторых ПЭФ входят глицерин и триметилолпропан. Например, полиэтиленадипинат имеет следующее строение:

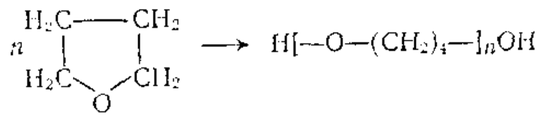
$$H[—OCH_2CH_2OOC(CH_2)_4CO—]_nOCH_2CH_2OH$$

Простые полиэфиры получают полимеризацией циклических окисей в присутствии *щелочных катализаторов*.

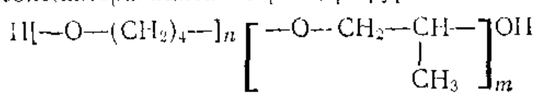
Полипропиленоксид — *полимеризацией окиси пропилена*:



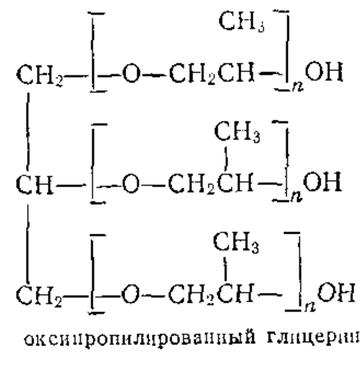
Политетраметиленоксид — полимеризацией тетрагидрофурана:



Сополимеры — *сополимеризацией* тетрагидрофурана и окиси пропилена:



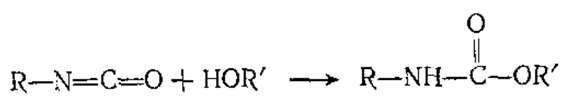
Полиол — взаимодействием глицерина с окисью пропилена:



оксипропилированный глицерин

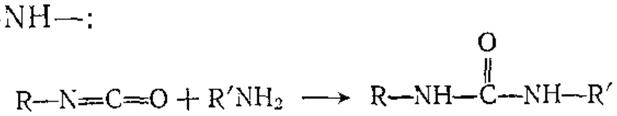
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Изоцианаты отличаются высокой реакционной способностью. Они легко реагируют с веществами, содержащими подвижный атом водорода (спиртами, аминами, кислотами, фенолами, водой и другими соединениями). Реакция со спиртами протекает по схеме:

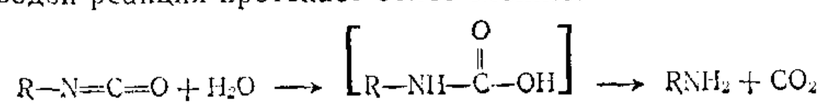


Образующееся соединение является *эфиром карбаминовой кислоты* RNHCOOH и носит название уретана, а NHCOO — уретановой группы.

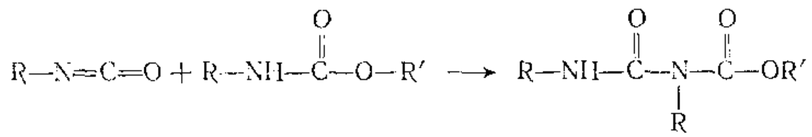
С аминами изоцианаты образуют замещенные мочевины —NH—CO—NH—:



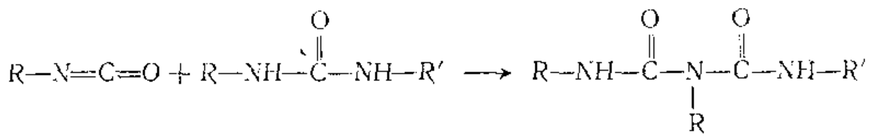
С водой реакция протекает более сложно:



Карбаминовая кислота нестабильна, она распадается на амин и двуокись углерода. Амин тут же реагирует с изоцианатом по приведенной выше схеме. Уретаны и замещенные мочевины также реагируют с изоцианатом, первые образуют соединения с аллофанатной структурой:



а вторые — соединения с биуретовой структурой:



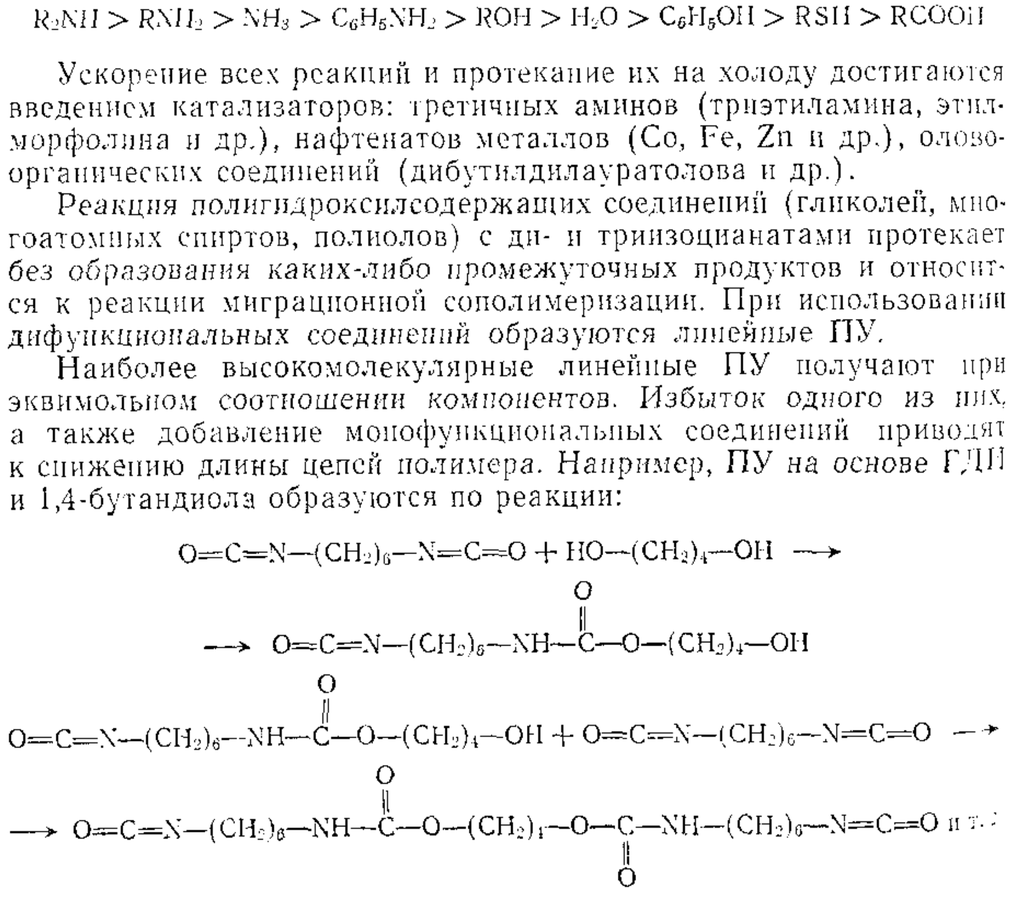
Скорость реакции изоцианатов с активным Н-атомом органических соединений снижается в следующем порядке:

$$R_2NH > RNH_2 > NH_3 > C_6H_5NH_2 > ROH > H_2O > C_6H_5OH > RSH > RCOOH$$

Ускорение всех реакций и протекание их на холоду достигаются введением катализаторов: третичных аминов (триэтиламина, этилморфолина и др.), нафтенатов металлов (Co, Fe, Zn и др.), оловоорганических соединений (дибутилдилауратолова и др.).

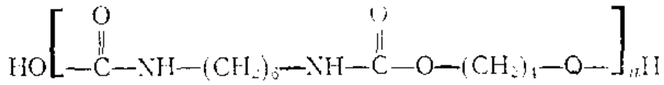
Реакция полигидроксилсодержащих соединений (гликолей, многоатомных спиртов, полиолов) с ди- и триизоцианатами протекает *без образования каких-либо промежуточных продуктов* и относится к реакции миграционной сополимеризации. При использовании *дифункциональных соединений образуются линейные* ПУ.

Наиболее высокомолекулярные линейные ПУ получают при эквимольном *соотношении компонентов. Избыток одного из них*, а также добавление монофункциональных соединений приводят к снижению длины цепей *полимера. Например, ПУ на основе* ГДИ и 1,4-бутандиола образуются по реакции:

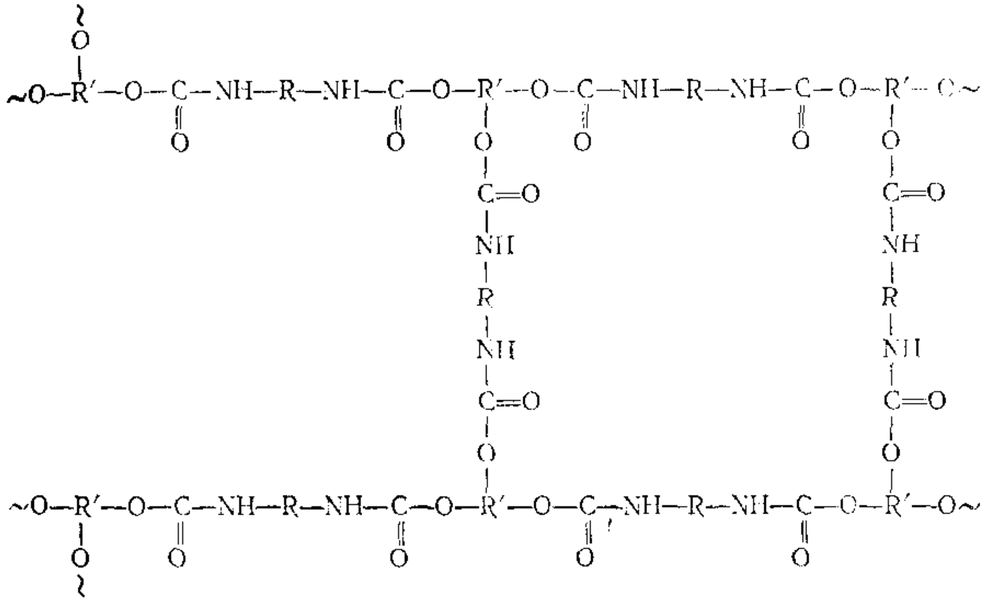


Молекулярная масса полимера постепенно возрастает, и общем виде строение полигексаметилентетраметиленгликольуретан

выражается формулой:



Трехмерные ПУ образуются при использовании полифункциональных соединений (полиолов или полиизоцианатов). Они характеризуются пространственной структурой, являются неплавкими и нерастворимыми. Строение ПУ на основе трифункциональных полиолов и диизоцианатов может быть представлено следующим образом:



Проведение реакции полиолов с полиизоцианатами затруднено по крайней мере двумя обстоятельствами: 1) взаимодействием N=C=O-групп с водой, присутствующей в полиолах вследствие их гигроскопичности (следы влаги приводят к ряду побочных реакций) и 2) значительной экзотермичностью реакции.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

Получают три типа ПУ: 1) линейные термопласты, 2) жидкие литьевые форполимеры, *отверждающиеся в форме* и 3) *каучуки*, способные к вальцеванию.

Линейные термопласты получают при соотношении компонентов, близком к эквимольному. Молекулярная масса их достигает 30 000—60 000. При использовании низкомолекулярных диолов образуются твердые и жесткие полимеры, а при использовании высокомолекулярных диолов (простых и сложных ПЭФ с молекулярной массой 400—6000) — эластичные и мягкие полимеры.

Наибольшее применение из линейных и твердых полимеров нашел ПУ на основе бутандиола и ГДИ. Его получают либо в

расплаве, либо в растворе. В первом случае в реактор загружают бутандиол, нагревают его до 85—90 °С в атмосфере азота и при интенсивном перемешивании небольшими порциями вводят ГДИ. После окончания экзотермической реакции температуру повышают до 190—210 °С и выдерживают смесь до полного завершения реакции. Затем в реакторе создают вакуум (остаточное давление 1,3—4 кПа) для удаления растворенного газа и сжатым азотом выдавливают полимер в виде ленты, которую охлаждают, дробят на куски и высушивают (технология получения ПУ подобна технологии изготовления полиамида П-66).

В растворе получение ПУ осуществляют следующим образом. В реактор загружают смесь растворителей (хлорбензол и дихлорбензол) и бутандиол. В нагретый до 60—65 °С раствор вводят ГДИ и при кипении выдерживают смесь 4—5 ч. При этом образующийся полимер выпадает в виде порошка или хлопьев. Его отфильтровывают из охлажденной смеси, отгоняют растворители острым паром и подвергают сушке в вакууме при 65 °С. Подобным образом готовят ПУ и на основе высокомолекулярных полиолов.

Жидкие литьевые форполимеры получают путем взаимодействия сложных или простых ПЭФ (молекулярная масса около 2000) с диизоцианатом при 130 °С, взятом в таком количестве, чтобы на концах форполимера образовались изоцианатные группы и был бы небольшой избыток непрореагировавшего изоцианата. Затем форполимер смешивают с низкомолекулярным гликолем (например, бутандиолом), который в данном случае носит название удлинителя цепи. Образуется жидкий ПУ, который заливают в формы и нагревают горячим воздухом (24 ч при 100 °С) до отверждения. Механической обработкой блоков ПУ готовят изделия. Если часть низкомолекулярного гликоля заменить на триол (например, триметилолпропан), то образующийся ПУ обладает трехмерной структурой. В присутствии полиаминов как катализаторов отверждение жидких ПУ происходит на холоду. Свойства ПУ представлены ниже:

	Жесткий ПУ (ПУ-1)	Эластичный ПУ
Плотность, кг/м³	1210	1110—1220
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	50—60	20—35
изгибе	70—80	—
сжатии	80—85	—
Относительное удлинение, %	50—150	400—650
Модуль упругости при растяжении, МПа	1250—1300	—
Ударная вязкость, кДж/м²	50	не ломается
Твердость по Бринеллю, МПа	100—120	—
Твердость по Шору (шкала А)	—	80—83
Водопоглощение, %	0,1	—
Температура плавления, °С	170—180	—
Температура размягчения по Вика, °С	150	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60	—
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	3,0—3,5	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,014—0,02	—
Удельное электрическое сопротивление		
поверхностное, Ом	10^{14}	—
объемное, Ом·м	$1 \cdot 10^{12}$—$2 \cdot 10^{12}$	—
Электрическая прочность, МВ/м	20—25	—

Полигексаметилентетраметиленгликольуретан — твердый продукт типа слоновой кости. Это кристаллический полимер, обладающий высокой атмосферо- и озоностойкостью. По этим показателям он превосходит ПА. Перерабатывается ПУ в изделия методом литья под давлением при 180—185 °С в радио- и электротехнические изделия, способные длительно работать при высокой влажности и температуре до 110 °С.

Эластичные литьевые ПУ применяют в качестве изоляции узлов и деталей электро- и радиоаппаратуры, для покрытия дорог, треков и спортплощадок (покрытия типа «тартан»), при изготовлении кровли в жилых домах и промышленных зданиях.

Из ПУ методом полива раствора на полированную металлическую поверхность с последующей сушкой от растворителя получают свободные пленки толщиной 100—200 мкм. Применяют его и для получения атмосферостойких защитных и декоративных покрытий по дереву, металлу и бетону. Ткани с полиуретановым покрытием применяются в качестве искусственной кожи. Благодаря высокой адгезии ко многим поверхностям ПУ применяют в качестве клеев горячего и холодного отверждения для металлов и пластмасс. Важной особенностью многих полиуретановых клеев является отсутствие растворителей.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Пенополиуретаны (ППУ) получают жесткой, полужесткой и эластичной структуры как с одинаковой плотностью по сечению, так и с переменной (интегральные ППУ), с закрытыми и открытыми порами.

Технологический процесс производства ППУ включает следующие стадии: смешение компонентов композиции (полиол, полиизоцианат, поверхностно-активное вещество, катализатор, вода, вспенивающий агент), розлив реакционной смеси в формы для вспенивания, отверждение вспененного материала.

В качестве полиолов применяют сложные и простые гидроксилсодержащие ПЭФ, например полиэтиленадипинат, полипропиленоксид, сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена и др. Берут такое количество полиизоцианата, чтобы на 1 активный Н-атом полиола приходилось 0,8—1,2 NCO-групп. Из поверхностно-активных веществ пригодны натриевые соли сульфокислот, мыла, полидиметилсилоксановое масло, блоксополимер полидиметилсилоксана и полиэтиленоксида с молекулярной массой 500—2500

и содержанием силоксана 40—70%. Катализаторами служат третичные амины (диметиланилин, диметилбензиламин и др.), оловоорганические соединения (например, дибутилдилауратолово). Вода — необходимый компонент для вспенивания, но добавляют и другие вспенивающие агенты — фреоны (фтортрихлорметан, трифторхлорметан и др.). Таким образом, в состав композиции для вспенивания входят следующие компоненты, ч. (масс.):

Полиол	100
Полиизоцианат	30—100
Вода	1—6
Фреоны	0—40
Поверхностно-активное вещество	0,01—5,0
Катализатор	0,1—2,0

В состав композиций также можно вводить пластификаторы, наполнители, огнезащитные добавки, красители и пигменты.

Качество ППУ во многом зависит от качества смешения компонентов, поэтому применяют скоростные смесители, в которых обеспечивается перемешивание частотой 65—100 об/с. Вспенивание композиции происходит сразу же после смешения компонентов. Первый медленный период (вспенивание на 2%) длится 1—2 мин, а затем протекает быстрое вспенивание — на 95% за 3—10 мин. Максимальная скорость вспенивания 30—200 мм/мин наблюдается через 2,5—4,5 мин от начала вспенивания.

Вспенивание и отверждение ППУ происходит без нагревания и требует нескольких часов. Максимальная прочность достигается через 24—48 ч. Отверждение ускоряется нагреванием при 90—140 °С. Плотность ППУ уменьшается при увеличении в композиции содержания воды (или при добавлении фреонов) и полиизоцианата. При вспенивании композиции и отверждении ППУ одновременно протекают четыре реакции, сопровождающиеся образованием уретановых, мочевинных, аллофонатных и биуретовых структур.

Композиции для вспенивания перерабатывают путем заливки в формы (периодические и непрерывные процессы) и конструкции, а также напылением на поверхность изделий. Имеются высокопроизводительные установки на 1,5—7,5 кг/с. На рисунке приведена схема производства эластичного пористого полиуретана марки поролон, изготовляемого, например, по следующей рецептуре, ч. (масс.):

ПЭФ (из адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и триметилолпропана)	100
Смесь 2,4- и 2,6-ТДИ	39
Активаторная смесь:	
поверхностно-активное вещество	4,6
катализатор	1,4
вода	1,0
парафиновое масло	0,2

Активаторную смесь готовят в смесителе *5*, в который загружают из сборника *1* катализатор — диметиланилин, из сборника *2* парафиновое масло, регулирующее размер пор, из сборника *3* натриевые соли сульфокислот и из сборника *4* воду. После тщательного перемешивания активаторную смесь непрерывно подают в смесительную головку *6* установки (туда же вводят ПЭФ и ТДИ из сборников *7* и *8*), где в течение 1—2 мин создается однородная композиция, сливаемая затем на непрерывно движущуюся бумажную форму *9*, которая установлена на транспортере. В форме композиция вспенивается выделяющимся углекислым газом. Форма после прохождения тоннеля для вспенивания *10* поступает в сушильную камеру *11*, а затем в машину *12* для нарезки блоков заданных размеров. Блоки укладываются на этажерки *13* и передаются в камеру *14* для отверждения при обдувке воздухом в течение 1—3 сут. Готовые блоки режутся на листы определенной толщины на резательном станке *15* и упаковываются.

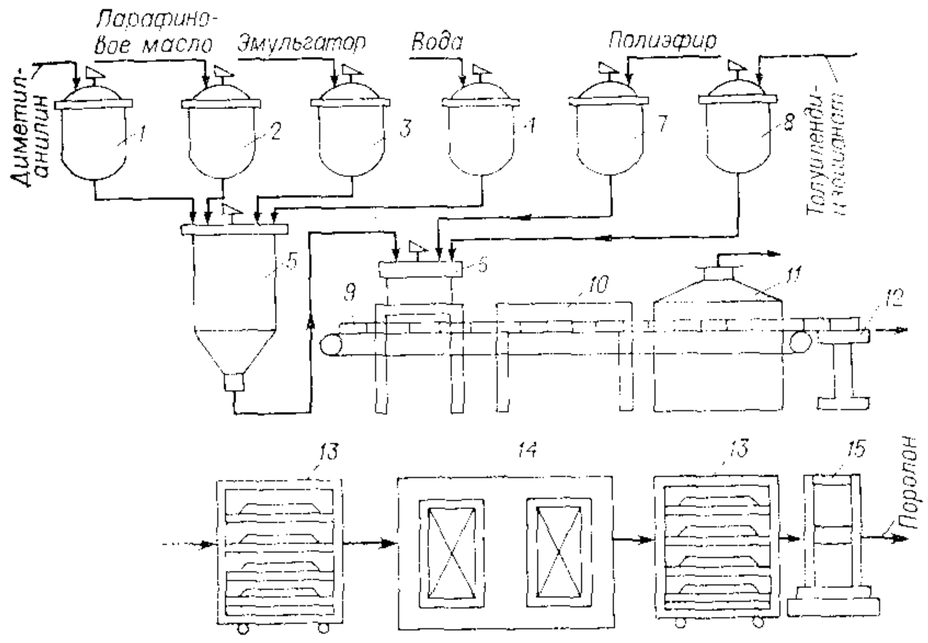


Схема производства эластичного пористого полиуретана:
1, 2, 3, 4, 7, 8 — мерники; *5* — смеситель; *6* — смесительная головка; *9* — форма бумажная; *10* — туннель для вспенивания; *11* — сушильная камера; *12* — машина для нарезки блоков; *13* — этажерки; *14* — камера; *15* — резательный станок.

Эластичный ППУ выпускают в виде блоков длиной не менее 1200 мм, шириной не менее 400 мм и толщиной до 100 мм, листов длиной 2000 мм, шириной 1000 мм и толщиной от 4 до 300 мм, полотен длиной не менее 15 000 мм, шириной 850—1500 мм и толщиной от 3 до 400 мм.

Поролон применяют в качестве амортизационного, набивочного и настилочного материала в автомобиле-, вагоно- и самолетостроении, а также при изготовлении мягкой мебели.

Заливкой композиции в конструкции получают жесткий самозатухающий ППУ с замкнутоячеистой структурой. Им заполняют

объемы плавучести пластмассовых судов, обтекателей самолетов и других изделий.

ППУ с закрытоячеистой структурой и поропласты (с размером открытых пор от 0,4 до 3,2 мм) характеризуются небольшой плотностью (от 30 до 250 кг/м³), легкостью изготовления, широким ассортиментом по плотности и эластичности, низким коэффициентом теплопроводности [от 0,023 до 0,058 Вт/(м·°С)], рабочей температурой от —60 до 100—170 °С (в зависимости от вида сырья и метода изготовления). Свойства ППУ представлены в табл. XVIII.1.

ТАБЛИЦА XVIII.1

Физико-механические свойства пенополиуретанов

Свойства	Жесткие ППУ (ППУ-ЭС)		Эластичные ППУ (ППУ-Э)	
Кажущаяся плотность, кг/м³	50	250	30	60
Разрушающее напряжение, МПа				
при растяжении	0,4	2,0	0,08	0,12
сжатии	0,25	3,0	—	—
изгибе	0,2	4,5	—	—
Относительное удлинение, %	—	—	100	250
Ударная вязкость, кДж/м²	0,6	1,2	—	—
Водопоглощение, %	1,0	1,0	—	—
Остаточная деформация при сжатии на 50% высоты за 70 ч, %	—	—	10	8
Диэлектрическая проницаемость	1,05—1,25			
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,001—0,005			

Хорошие тепло- и звукоизоляционные свойства, устойчивость к действию кипящей воды, бензина, смазочных масел, водных растворов солей, к плесени и гниению, отличная адгезия к дереву, металлу, тканям и неплохие электроизоляционные свойства обеспечивают жестким ППУ широкое применение во многих областях техники.

Применение ППУ ограничивается высокой стоимостью и токсичностью изоцианатов — основного вида сырья, а также горючестью и старением полимера при повышенных температурах.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ ПОЛИУРЕТАНОВ

Диизоцианаты — невзрывоопасные, но горючие и ядовитые жидкости или твердые вещества, обладающие резким запахом (табл. XVIII.2). Они вызывают у людей раздражение глаз, раздражение и сухость в горле и тяжесть в груди, кашель. В серьезных случаях может развиться более тяжелый астматический бронхит, а иногда и астма. Токсичность при действии на кожу невелика, но может вызывать раздражение аллергического характера. Более опасным является гексаметилендиизоцианат — сильно летучее вещество.

ТАБЛИЦА XVIII. 2

Технические свойства диизоцианатов

Свойства	2,4-Толуилен-диизоцианат	Гексаметилен-диизоцианат	4,4′-Дифенилметан-диизоцианат
Молекулярная масса	174,1	168,2	250,2
Плотность, кг/м³	1217,8	1046	1185
Температура, °С			
плавления	21,8	—67	40
кипения	121(1,3 кПа)	127(1,3 кПа)	180—182(400 Па)
вспышки	—	140	—
самовоспламенения	—	402	—
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м³	0,5	0,05	0,5

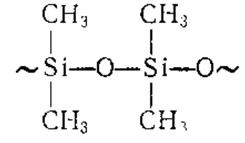
При работе с диизоцианатами необходима хорошая вентиляция (линейная скорость воздуха должна быть не менее 2 м/с) и обеспечение работающих индивидуальными средствами защиты от попадания диизоцианатов на кожу. Если в помещении изоцианат обнаруживается по запаху, то необходимо пользоваться респиратором или противогазом.

ПУ и ППУ до температуры разложения нетоксичны. Однако при нагревании до 200 °С они разлагаются. Продукты разложения и горения содержат токсичные газы.

Глава XIX

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны) относятся к классу элементорганических полимеров и являются среди них наиболее распространенными и ценными. Они принадлежат к группе полимеров с неорганическими главными цепями макромолекул, которые состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода, а углерод входит лишь в состав групп, обрамляющих главную цепь:



Выдающийся вклад в химию и технологию этих полимеров внес академик К. А. Андрианов.

По ряду свойств, прежде всего по морозо- и теплостойкости, полиорганосилоксаны значительно превосходят большинство органических полимеров. В ведущих капиталистических странах (США, Англия, Япония, ФРГ и Франция) и в СССР налажено производство кремнийорганических пластических масс (пресс-материалов, стеклопластиков, пенопластов и др.). Мировое производство их составляет около 80 тыс. т. Часть кремнийорганических соединений применяется в производстве каучуков и резин, лаков и эмалей, клеев, смазочных веществ, пеногасящих и пропиточных средств, эмульгаторов и т. п.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Исходные вещества для получения кремнийорганических полимеров могут быть разделены на две группы: алкил(арил)хлорсиланы и замещенные эфиры ортокремневой кислоты.

Алкил(арил)хлорсиланы представляют собой наиболее распространенный класс кремнийорганических соединений, пригодный для получения полимеров. Во всех химических реакциях принимает участие галоген, а органический радикал остается неизменным. Алкил(арил)хлорсиланы делятся на три группы: трифункциональные $RSiCl_3$, дифункциональные R_2SiCl_2 и монофункциональные R_3SiCl.

Наибольшее промышленное применение для получения кремнийорганических полимеров нашли метил-, этил- и фенилхлорсиланы. Синтез их осуществляется главным образом прямым взаимодействием при температурах 250—500 °С алкил- или арилхлоридов в газовой фазе с кремнием в присутствии катализатора (меди):

$$2RCl + Si \xrightarrow{250\ ^\circ C} R_2SiCl_2$$

Одновременно образуются соединения типа $RSiCl_3$, R_3SiCl и различные побочные продукты. Разделяют их ректификацией.

Карбофункциональные алкилхлорсиланы синтезируют по реакции гидросилирования — взаимодействием простейших кремнийорганических соединений, имеющих связь Si—H, с непредельными органическими соединениями:

$$RCl_2SiH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{0\ ^\circ C—150\ ^\circ C} RCl_2Si—CH{=}CH_2$$

$$RCl_2SiH + CH_2{=}CHR' \xrightarrow{0\ ^\circ C—150\ ^\circ C} RCl_2Si—CH_2—CH_2R'$$

где $R=CH_3$, C_2H_5, C_6H_5 и др.; $R'=CH_3$, OCH_3, OC_4H_9 и др.

Процесс проводят под давлением. Катализаторами реакции являются соединения платины и органические перекиси.

Большинство алкил(арил)хлорсиланов представляют собой бесцветные жидкости с резким запахом, который обусловлен выделением хлористого водорода вследствие гидролиза при контакте с влагой воздуха, растворяющиеся в эфирах, ароматических и галогенсодержащих углеводородах. При взаимодействии со спиртами образуются замещенные эфиры ортокремневой кислоты — алкил(арил)алкоксисиланы, а при взаимодействии с органическими кислотами или их солями — алкил(арил)ацилсиланы.

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты представляют собой продукты, в которых наряду с органическими радикалами содержится одна, две или три алкоксигруппы. Различают три типа продуктов: трифункциональные $RSi(OR')_3$, дифункциональные $R_2Si(OR')_2$ и монофункциональные R_3SiOR'.

Одним из основных методов получения замещенных эфиров является реакция этерификации алкил(арил)хлорсиланов спиртами:

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)R'OH \longrightarrow R_nSi(OR')_{4-n} + (4-n)HCl$$

Для устранения побочных реакций процесс проводят в присутствии нейтрализующих веществ (третичных аминов, алкоголятов).

Другим методом получения замещенных эфиров ортокремневой кислоты является обработка полных эфиров ортокремневой кислоты магнийорганическими соединениями (синтез по Гриньяру):

$$Si(OR)_4 + RMgX \longrightarrow RSi(OR)_3 + ROMgX$$

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты, в частности метил-, этил- и фенилэтоксисиланы, представляют собой бесцветные жидкости, перегоняющиеся при атмосферном давлении без разложения и хорошо растворяющиеся в спиртах, эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах. С водой они не смешиваются, но легко гидролизуются по эфирным связям. Конечным продуктом гидролиза являются полиорганосилоксаны. Свойства алкил(арил)хлорсиланов и замещенных эфиров ортокремневой кислоты приведены ниже:

	Плотность, кг/м³	Температура кипения, °С
Четыреххлористый кремний	1 481	57,6
Метилтрихлорсилан	1 275	66,1
Диметилдихлорсилан	10 637	72
Триметилхлорсилан	858	57,7
Фенилтрихлорсилан	1 324	201,5
Дифенилдихлорсилан	1 221,6	304
Трифенилхлорсилан	—	378
Тетраэтоксисилан	833	166,5
Метилтриэтоксисилан	938	151
Диметилдиэтоксисилан	890	111
Триметилэтоксисилан	757,3	75

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Алкил(арил)хлорсиланы и замещенные эфиры ортокремневой кислоты при действии воды гидролизуются с образованием алкил(арил)силанолов:

$$R_3SiCl + H_2O \longrightarrow R_3SiOH + HCl$$

$$R_3SiOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow R_3SiOH + C_2H_5OH$$

$$R_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow R_2Si(OH)_2 + 2HCl$$

$$R_2Si(OC_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow R_2Si(OH)_2 + 2C_2H_5OH$$

$$RSiCl_3 + 3H_2O \longrightarrow RSi(OH)_3 + 3HCl$$

$$RSi(OC_2H_5)_3 + 3H_2O \longrightarrow RSi(OH)_3 + 3C_2H_5OH$$

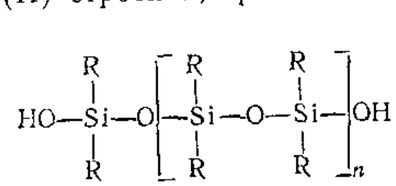
Силанолы сразу же претерпевают дальнейшие превращения (реакции поликонденсации) до образования силоксанов. Скорость реакции возрастает в присутствии кислоты и с повышением температуры. Состав и свойства образующихся продуктов также зависят от количества воды и природы растворителя.

Монофункциональные триалкил(триарил)гидроксисиланы, обладая некоторой стойкостью в слабощелочных средах, в присутствии кислот превращаются в гексаалкил(гексаарил)дисилоксаны:

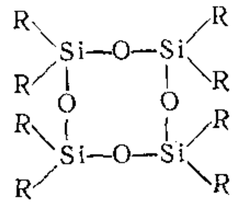
$$2R_3SiOH \longrightarrow R_3Si—O—SiR_3 + H_2O$$

Практическое значение монофункциональных соединений заключается в том, что их добавляют в небольших количествах к ди- и трифункциональным соединениям для получения полимеров определенного строения и состава (они замыкают цепи полиорганосилоксанов).

Дифункциональные диалкил(диарил)дигидроксисиланы превращаются в полидиалкил(диарил)силоксаны линейного (I) и циклического (II) строения, при этом образуются смеси продуктов:



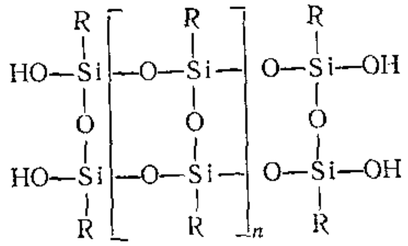
I



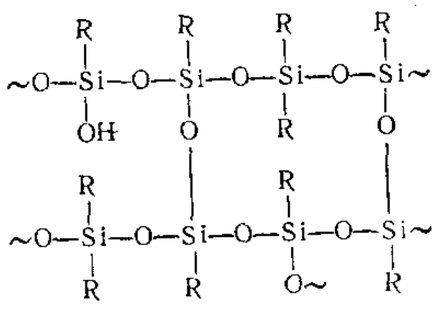
II

Наиболее устойчивыми являются соединения с восьмичленным циклом (тетрамеры).

Трифункциональные алкил(арил)тригидроксисиланы превращаются в неплавкие и нерастворимые продукты — лестничные полимеры, соответствующие эмпирической формуле $(RSiO_{1,5})_n$:



В случае совместной поликонденсации три- и дифункциональных соединений также образуются неплавкие и нерастворимые полиорганосилоксаны — разветвленные полимеры следующего строения:



Таким образом, условием гидролиза и поликонденсации алкил(арил)хлорсиланов и замещенных эфиров ортокремневой кислоты является наличие воды в реакционной смеси. При незначительном количестве воды происходит в основном образование линейных продуктов даже из трифункциональных соединений. Избыток же воды приводит к полному гидролизу. При этом, особенно в кислой среде, из дифункциональных продуктов кроме полимеров линейного строения образуется до 40—45% циклических олигомеров состава $[R_2Si{=}O]_n$, где $n = 3 \div 9$, способных превращаться в полимеры по реакции полимеризации. Если в кислой среде гидролиз алкил(арил)хлорсиланов, а также полимеризация и поликонденсация промежуточных продуктов проходят мгновенно, то в нейтральной или слабокислой среде эти процессы протекают медленнее. Особенно это заметно в случае замещенных эфиров ортокремневой кислоты.

Постепенное добавление воды к диалкилдиэтоксисиланам (частичный гидролиз) приводит к образованию продуктов реакции по схеме:

$$R_2Si(OC_2H_5)_2 + H_2O \longrightarrow R_2Si(OC_2H_5)OH + C_2H_5OH$$

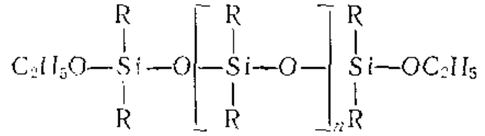
$$2R_2Si(OC_2H_5)OH \longrightarrow R_2Si(OC_2H_5)OSi(OC_2H_5)R_2 + H_2O$$

$$R_2Si(OC_2H_5)OSi(OC_2H_5)R_2 + H_2O \longrightarrow R_2Si(OC_2H_5)OSi(OH)R_2 + C_2H_5OH$$

$$R_2Si(OC_2H_5)OSi(OH)R_2 + R_2Si(OC_2H_5)OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RSi(OC_2H_5)OSiR_2OSi(OC_2H_5)R_2 \text{ и т. д.}$$

Конечными продуктами являются линейные полидиалкилсилоксаны с этоксильными группами на концах цепей:



Гидролиз и поликонденсация алкилзамещенных эфиров ортокремневой кислоты и алкил(арил)хлорсиланов при недостатке воды протекают по типу реакций ступенчатой конденсации.

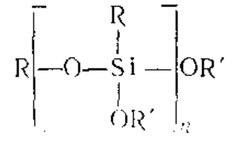
Влияние растворителя можно проследить на примере гидролиза алкилтрихлорсиланов. При гидролизе их водой в присутствии растворителей (бензола, толуола и др.) образуются неплавкие и нерастворимые полимеры в виде аморфных осадков. В случае активных органических растворителей (спиртов, эфиров и др.), растворяющих как мономерные, так и полимерные продукты, реакция поликонденсации протекает в гомогенной среде и приводит к образованию линейных высокомолекулярных продуктов.

При частичном гидролизе алкилтриэтоксисиланов водным раствором спирта (например, 90%-ным) в отсутствие кислоты при 65—70 °С основным продуктом реакции является дисилоксан:

$$RSi(OR')_3 + H_2O \longrightarrow RSi(OR')_2OH + R'OH$$

$$2RSi(OR')_2OH \longrightarrow RSi(OR')_2OSiR(OR')_2$$

При добавлении к реакционной смеси более 0,5 моль воды продолжается гидролиз и образуются линейные соединения формулы:

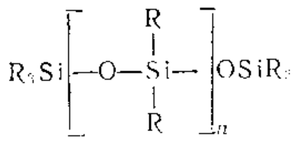


где $n = 2 \div 7$.

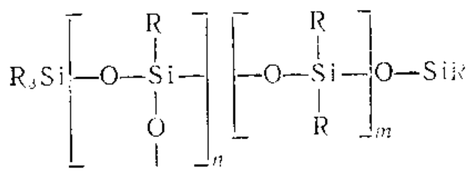
Избыток воды способствует получению сложных полимеров пространственной структуры.

Кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны) могут быть линейными и пространственными (сшитыми, разветвленными, циклолинейными). На концах цепей полимеров находятся триалкил(триарил)силоксановые группы. В общем виде структура кремнийорганических полимеров может быть представлена следующим образом.

Линейные полиорганосилоксаны низкомолекулярные (олигоорганосилоксаны) ($n = 3 \div 700$) и высокомолекулярные ($n > 700$):



Пространственные полиорганосилоксаны:



Низкомолекулярные полиорганосилоксаны представляют собой прозрачные вязкие жидкости, химически инертные, стойкие к окислению и нагреванию. Свойства их зависят от молекулярной массы и типа органического радикала, входящего в состав молекулы полимера. Получение жидких полиорганосилоксанов осуществляется гидролизом ди- и трифункциональных алкил(арил)хлорсиланов или алкилэтоксисиланов. В основном получают циклические соединения, которые затем превращаются в линейные продукты нагреванием с активированной глиной при 90—120 °С или добавлением концентрированной серной кислоты в зависимости от природы используемых мономеров.

Высокомолекулярные полиорганосилоксаны линейной структуры получают гидролизом и поликонденсацией дифункциональных соединений и каталитической полимеризацией органоциклосилоксанов. Присутствие монофункциональных соединений резко сокращает длину силоксановой цепи полимера.

Высокомолекулярные соединения, полученные из чистых исходных дифункциональных мономеров, представляют собой эластомеры. Наибольшее распространение в технике нашел полидиметилсилоксановый полимер, получаемый из смеси со средней функциональностью 2—2,02 (отношение $CH_3 : Si = 2 \div 1{,}98$).

Первой стадией синтеза эластомеров является гидролиз водой диалкилдихлорсиланов. Процесс проводят при 20 °С в реакторе с обратным холодильником, мешалкой и рубашкой в течение 2—12 ч (в зависимости от состава исходного мономера). В результате реакции получают смесь линейных и циклических продуктов. На второй стадии проводят деполимеризацию линейных полимеров в присутствии едкого кали при 140—160 °С и пониженном давлении 10—30 кПа. Продукт деполимеризации представляет собой смесь циклических диметилсилоксанов, содержащих тетрамер с примесью тримера и пентамера. На третьей стадии осуществляют полимеризацию смеси циклических продуктов в присутствии катализатора катионного типа, например, смеси сульфата алюминия, серной кислоты и диметилциклосилоксанов, при 80—100 °С. Готовый полимер промывают водой с температурой 50 °С и сушат при 80 °С. Таким путем получают эластомеры (каучуки) с молекулярной массой от 500 000 до 1 000 000.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ И ЦИКЛОЛИНЕЙНЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

Полиорганосилоксаны разветвленного и циклолинейного (лестничного) строения получают из смеси алкил(арил)хлорсиланов или замещенных эфиров ортокремневой кислоты с функциональностью (отношением числа органических групп или радикалов в них к атому кремния R : Si) менее 2. По мере ее уменьшения полимеры становятся сначала менее плавкими и растворимыми, а затем все более жесткими и наконец теряют растворимость и способность к размягчению. При $R : Si = 1$, что соответствует трифункциональным мономерам, сразу при отверждении образуются неплавкие и нерастворимые полиорганосилоксаны. На практике полимеры разветвленного и циклолинейного строения получаются при $R : Si = 1{,}0 \div 1{,}6$.

В промышленности полиорганосилоксаны получают гидролизом смесей органохлорсиланов и последующей поликонденсацией продуктов согидролиза. Наибольшее применение нашли полиметилфенилсилоксаны, применяются также полифенил-, полиметил- и полиэтилфенилсилоксаны.

Технологический процесс производства полиметилфенилсилоксанов и лаков на их основе согидролизом органохлорсиланов может быть осуществлен периодическим и непрерывным методами. При непрерывном процессе (рисунок) раствор смеси органохлорсиланов (метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана, метилфенилхлорсилана и фенилтрихлорсилана) в толуоле из мерника-дозатора *1* непрерывно поступает в струйный смеситель *2*. В него в заданном количестве подается вода, и в нем же сразу происходит согидролиз органохлорсиланов. Продукты реакции поступают в колонну *3*, где завершается реакция согидролиза, а затем — во флорентийский сосуд *4* для расслаивания на продукты согидролиза и соляную кислоту.

Продукты согидролиза промывают водой до pH 5—6 в промывателях *5* и *7*, отделяют от промывных вод в флорентийских сосудах *6* и *8* и собирают в сборник *9*. Затем в отгонном кубе *10* частично отгоняют толуол, и раствор направляется на конденсацию в трехсекционный реактор *11*. В верхней секции происходит дополнительная очистка от растворителя и частичная конденсация продуктов согидролиза, во второй — дальнейшая конденсация при

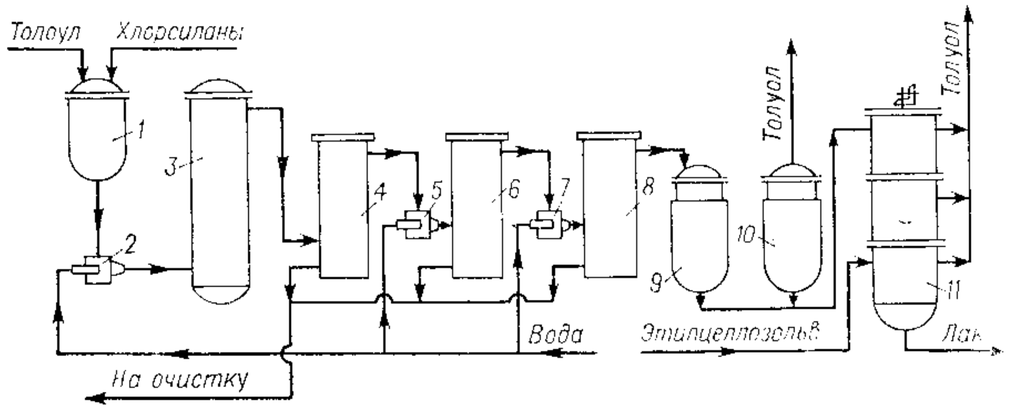


Схема производства полиметилфенилсилоксановых лаков непрерывным методом: *1* — мерник-дозатор; *2* — струйный смеситель; *3* — колонна; *4*, *6*, *8* — флорентийские сосуды; *5*, *7* — промыватели; *9* — сборник; *10* — отгонный куб; *11* — реактор.

125—180 °С (в зависимости от марки лака), а в третьей полимер растворяется в растворителе, например в этилцеллозольве.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Свойства полиорганосилоксанов определяются химической структурой, формой и размером молекул. Многие особенности свойств полиорганосилоксанов связаны с высокой гибкостью макромолекул и относительно малым межмолекулярным взаимодействием. Большое влияние на свойства полимеров оказывают боковые группы. Увеличение размеров алифатического радикала повышает эластичность и растворимость полиорганосилоксана в неполярных растворителях и снижает его твердость и теплостойкость.

Термическая стабильность и стойкость к окислению кремнийорганических полимеров также зависит от типа органического радикала, связанного с атомом кремния. Метильные, этильные и другие группы алифатического ряда склонны к окислению. Присутствие фенильной группы в макромолекуле заметно повышает ее термоокислительную стойкость.

Во время нагревания в вакууме при 400 °С полиорганосилоксаны распадаются на циклические низкомолекулярные соединения, в основном на тетрамеры и тримеры.

Все кремнийорганические полимеры обладают невысокой механической прочностью, что обусловлено малым межмолекулярным

взаимодействием, но тем не менее они применяются для получения покрытий, пресс-материалов, пенопластов и клеев.

Лаки и эмали. Полиметил- и полиэтилфенилсилоксаны хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, в частности, в толуоле, ксилоле, бензине и их смесях, скипидаре, а также совмещаются с другими полимерами (фенолоформальдегидными смолами, акрилатами, полиэфирами и т. п.), которые вводят в количестве 10—50%.

Лаки обычно содержат 40—75% сухого вещества, пигменты и другие добавки. Покрытия отверждаются при нагревании до 200—250 °С.

Пигментированные (чаще всего алюминиевой пудрой) покрытия отличаются высокой жаростойкостью и применяются для деталей, работающих при температурах 450—500 °С. При этих температурах органическая часть смолы выгорает, а остающаяся окись кремния образует с чешуйками алюминия слой, обладающий удовлетворительной адгезией к стали. Покрытия наносят на дымовые трубы, печи газогенераторов, двигатели внутреннего сгорания, отопительные приборы, стены зданий и различных строительных конструкций. Но наиболее широко кремнийорганические лаки и эмали применяют в производстве электрических машин и аппаратов с рабочей температурой до 180 °С.

Стеклотекстолиты. Для изготовления стеклотекстолитов применяют стеклянную и кремнеземную ткани, стеклянное и асбестовое волокна и другие минеральные вещества. Пресс-материалы обладают теплостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами при повышенных температурах, высокой дугостойкостью, исключительной водостойкостью, значительной атмосферостойкостью.

Стеклотекстолиты могут быть изготовлены как при высоком, так и при низком давлении. Технологический процесс их производства состоит из стадий подготовки стеклоткани, пропитки и сушки ткани, набора и прессования пакетов, термообработки изделий. Сначала стеклоткань подвергают термообработке с целью удаления замасливателя, а затем ее сшивают в рулоны. Пропитка ткани проводится на горизонтальных или вертикальных пропиточно-сушильных машинах 60%-ными растворами полимеров в толуоле. В случае использования пропитанной стеклоткани для прессования крупногабаритных изделий при низком давлении применяют растворы кремнийорганических полимеров, содержащие ускорители отверждения (нафтенаты металлов, триэтаноламин и др.). Сушат пропитанную ткань до такого состояния, чтобы она не слипалась. Содержание полимера составляет примерно 40%.

Высушенная пропитанная ткань разрезается на куски нужных размеров и укладывается в формы при изготовлении изделий сложной конфигурации или собирается в пакеты при изготовлении листов или плит. Пакеты прессуют при 150—200 °С и давлении до 7 МПа. Выдержка при прессовании зависит от свойств полимера,

толщины пакетов и требований к материалу и может достигать от нескольких десятков минут до нескольких часов. Прессование при низком давлении 0,07—0,2 МПа осуществляется либо под вакуумом в резиновых мешках, либо в пресс-формах до наступления отверждения. После прессования изделий с целью улучшения свойств материала проводят их термообработку при 250 °С в течение длительного времени (24 ч и более). Из пропитанной стеклоткани кроме листов радио-, электротехнического и конструкционного назначения можно готовить трубы и цилиндры способом намотки на оправку.

Механическая прочность кремнийорганических стеклотекстолитов на основе бесщелочной стеклянной и кремнеземной ткани удовлетворительная. Стеклотекстолиты могут длительно работать при 300 °С и кратковременно сохраняют диэлектрические свойства до 400 °С. Ниже указаны физико-механические свойства пресс-материалов на основе кремнийорганических полимеров:

	Стеклотекстолит	Волокнит	Пресс-порошки
Плотность, кг/м³	1600—1800	1800—2000	1600—1800
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	80—180	30—60	25—35
изгибе	120—130	50—70	—
сжатии	—	90—100	—
Ударная вязкость, кДж/м²	75	30—60	6—12
Водопоглощение, %	2	0,5—1,0	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С	225	225—250	—
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	5,0	5,0—10	4,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,01	0,01—0,06	0,01
Удельное электрическое сопротивление			
поверхностное, Ом	—	10^{11}—10^{14}	—
объемное, Ом·м	10^{10}	10^{10}—10^{12}	10^{12}
Электрическая прочность, МВ/м	10—12	5—10	15—20

Для стеклотекстолитов конструкционного назначения используются модифицированные эпоксисилоксаны и ФФС. Материалы на их основе обладают более высоким разрушающим напряжением при изгибе: 500—600 МПа при 20 °С и около 300 МПа при 250 °С. Они могут длительно работать при 250 °С и пригодны для изготовления крупногабаритных изделий.

Из стеклотекстолитов делают панельные доски, выключатели, держатели горячих электродов и другое электроизоляционное оборудование. Листовой стеклотекстолит в виде щитов, покрытых лаком, который содержит алюминиевую пудру, может служить защитой от источников тепла.

Волокниты. Для получения электроизоляционных изделий, работающих при 250—300 °С, применяют кремнийорганические полимеры и наполнители — асбест и стеклянное волокно.

Технология производства волокнистых пресс-материалов аналогична технологии производства асборезольных пресс-материалов и стекловолокнита (см. стр. 187). Важным свойством пресс-материалов с асбестом в качестве наполнителя является высокая теплостойкость (300 °С), однако электроизолирующие свойства и влагостойкость их сравнительно низкие. Подобный материал применяется для изготовления тепло- и дугостойких электроизоляционных материалов (детали коллекторов, контакторов, панели печатных схем, детали переключателей) и тормозных колодок.

Из стекловолокнита получают изделия, предназначенные для работы при высокой температуре (400 °С) и выдерживающие кратковременное действие 600—800 °С.

Пресс-порошки. Изделия, приготовленные из пресс-порошков, обладают удовлетворительной механической прочностью и хорошими электроизоляционными свойствами. Наполнителями для них служат порошкообразные асбест и стеклянное волокно. Перерабатывают их прямым и литьевым прессованием.

Пресс-порошки находят применение в высоко- и низкочастотной технике, в основном в радиотехнике, для изготовления дугостойких и электроизоляционных изделий: каркасов катушек, штепсельных разъемов, корпусов микровыключателей, роторов переключателей, миниатюрных панелей, деталей антенных устройств, длительно работающих при 200—250 °С и кратковременно при 350—400 °С. Изделия устойчивы к тропической влажности, солнечному свету и грибкам.

Пресс-материалы на основе кремнийорганических смол сохраняют высокие электроизоляционные свойства при повышенных температурах.

Пенопласты. Пенопласты на основе кремнийорганических полимеров обладают высокой теплостойкостью (выдерживает длительное нагревание при 250 °С и кратковременное при 300—350 °С. Образование твердого неплавкого нерастворимого материала происходит в результате реакции поликонденсации растворимого низкомолекулярного полимера. Если проводить вспенивание газом, выделяющимся при распаде газообразователя, таким образом, чтобы этот процесс совпадал с процессом поликонденсации и заканчивался ко времени отверждения полимера, то можно получить пенопласт ячеистой структуры.

Обычно композиция для получения пенопласта включает полимер (чаще всего полиметилфенилсилоксановый), газообразователь, катализатор отверждения и наполнитель. Композиции представляют собой порошки, которые при нагревании до 160 °С расплавляются и вспениваются. С увеличением температуры вспенивания образуются пенопласты с меньшей кажущейся плотностью.

Компоненты (полимер, диазоаминобензол, триэтаноламин и стеклянное волокно, взятые в соотношении 100:2—3:0,05—1,0:0,5) смешивают и в виде порошка засыпают в металлические формы, которые устанавливают в термошкаф, и вспенивают при постепенном повышении температуры до 250 °С. Полученные плиты

пенопласта дополнительно прогревают при 250 °С в течение 50—80 ч. Их свойства представлены ниже:

Кажущаяся плотность, кг/м³	0,25
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	0,5—0,6
при сжатии	0,9—1,0
Ударная вязкость, кДж/м²	0,15—0,2
Водопоглощение, %	1,0
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,05
Диэлектрическая проницаемость при 10^{10} Гц	1,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^{10} Гц	0,002

Пенопласт хрупок, негорюч, отличается хорошими диэлектрическими свойствами. Введение 12—25% алюминиевой пудры или асбеста приводит к повышению прочности пенопласта.

Клеи. Отличительной способностью кремнийорганических клеев является их высокая теплостойкость и термостабильность. Их можно эксплуатировать в пределах температур от —60 до 1200 °С. Обычно применяют полиметилфенилсилоксановые полимеры в виде растворов, содержащих порошковые или волокнистые наполнители, ускорители отверждения. Их можно модифицировать другими полимерами для придания повышенной эластичности и адгезии (каучуками, эпоксидными и фенолоформальдегидными смолами и др.). Этими клеями склеивают металлы и теплостойкие неметаллические материалы (стекло, керамику, фарфор и др.), некоторые пластмассы (фторопласты, ПЭТФ), а также соединяют тепло- и звукоизоляционные материалы со сталью и сплавами титана. Разрушающее напряжение при сдвиге склеенных металлических изделий составляет 10—28 МПа при 20 °С и 3—6 МПа при 300 °С.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В производстве полисилоксанов применяют кремнийорганические мономеры, обладающие раздражающим действием на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей (предельно допустимая концентрация 50 мг/м³) и вызывающие химические ожоги при попадании на кожу. Следует избегать контакта алкил(арил)хлорсиланов с влагой, поскольку очень быстро под действием воды происходит их гидролиз и выделение хлористого водорода. Поэтому получение полимеров следует проводить при полной герметизации аппаратуры и трубопроводов, механизации транспортировки и загрузки всех веществ, при дистанционном управлении технологическим процессом. Кратность воздухообмена в цехах должна быть не менее 3, а в некоторых случаях не менее 20. Работающие должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты, спецодеждой и т. д.

Хлорсиланы и этоксисиланы — горючие и взрывоопасные жидкости, имеющие низкие температуры вспышки и широкие пределы взрываемости:

	Температура вспышки, °С	Пределы взрываемости, % (об.)
Диметилдихлорсилан	—28	0,8—39,0
Триметилхлорсилан	—28	—
Метилфенилдихлорсилан	77	—
Тетраэтоксисилан	25	0,7—23
Этилтриэтоксисилан	27	—

Все используемые кремнийорганические полимеры представляют собой растворы в органических растворителях, которые также горючи и взрывоопасны. Поэтому меры предосторожности должны соблюдаться не только при производстве полимеров, но и при их употреблении в качестве лаков, клеев, связующих. Отвержденные полиорганосилоксаны нетоксичны.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА—ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Глава XX

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза является самым распространенным природным полимером. Выделяют ее из хлопка (хлопковая целлюлоза) или из древесины (древесная целлюлоза). Ее молекулярная масса колеблется от 50 000 до 200 000. Содержащиеся в каждом элементарном звене три гидроксильные группы могут вступать в реакции этерификации, алкилирования и др. Целлюлоза не растворяется в воде и органических растворителях, но растворяется в медноаммиачном растворе, водном растворе хлорида цинка, натрийжелезовинном комплексе, смеси этилацетата с двуокисью азота и др.

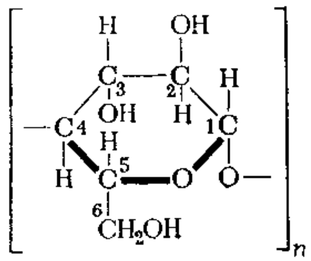
Для придания целлюлозе способности перерабатываться в изделия ее модифицируют, получая различные производные. Наибольшее применение в технике нашли сложные и простые эфиры в качестве основы для лаков, пленок и листов, прессовочных и литьевых материалов. 80% всех производимых пластмасс на основе эфиров целлюлозы (в 1975 г. общий объем производства этих пластмасс составил примерно 750 тыс. т) перерабатывают методами экструзии и литья под давлением, а 20% выпускают в виде пленок.

Пластмассы на основе эфиров целлюлозы применяются в автомобильной и легкой промышленности, для изготовления галантерейных и оптических изделий, мембран и кинопленки, бытовых приборов и др. Благодаря своим ценным свойствам (прозрачность, высокая прочность, малая горючесть) эти материалы и в дальнейшем будут широко применяться. Техническое значение имеют этилцеллюлоза, метил- и карбоксиметилцеллюлоза, нитрат-, триацетат-, диацетат- и ацетобутират целлюлозы.

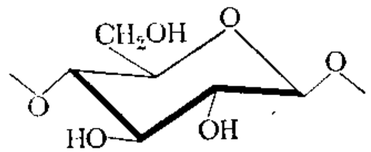
ЦЕЛЛЮЛОЗА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Целлюлоза — линейный, стереорегулярный, кристаллический полисахарид, состоящий из остатков *d*-глюкопиранозы, соединенных 1,4-β-гликозидной связью. Элементарное звено отвечает формуле $C_6H_{10}O_5$ и имеет три гидроксильные группы: одну первичную у 6-го и две вторичных у 2-го и 3-го атомов углерода.

Строение целлюлозы выражается формулой:



Считают, что элементарное звено целлюлозы находится в конформации кресла:



Гидроксильные группы участвуют в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей. Химические свойства целлюлозы определяются этими группами и характером связи между цепями и в основном зависят от способа выделения целлюлозы, что отражается в ее названии: хлопковая целлюлоза, древесная сульфитная и сульфатная и т. д.

В производстве эфиров целлюлозы применяют хлопковую и древесную сульфитную целлюлозу. Их свойства приведены ниже:

	Хлопковая	Древесная
Содержание, %, не менее		
α-целлюлозы	98,5	93
β-целлюлозы	—	4
γ-целлюлозы	—	2
Вязкость 1%-ного медноаммиачного раствора, мПа·с	30—50	22—27
Степень полимеризации	1200—1500	1000—1250
Содержание смол и жиров, %	0,05	0,2
Зольность, %	0,1	0,06
Влажность, %	10	9
Белизна, %	90	90
Набухание, %	—	400—550

Содержание β-, γ- и α-целлюлозы определяется по растворимости целлюлозы при 20 °С в водных растворах едкого натра концентрации 5,0, 10,75 и 17,5% (масс.) соответственно.

Целлюлоза — волокнистый материал, и способность к технологической переработке зависит от длины волокна. Так, хлопковое волокно имеет длину от 2 до 40 мм, а в производстве эфиров целлюлозы применяют короткое волокно: делинт (2—6 мм) и линтер (6—12 мм).

Сульфитную целлюлозу получают путем обработки при 135—150 °С щепы хвойных пород деревьев раствором, содержащим 3—6% свободного SO_2 и примерно 2% SO_2, связанного в виде бисульфита кальция, магния, натрия или аммония. Она отличается от хлопковой целлюлозы бо́льшим содержанием смол и жиров и более низкой молекулярной массой.

Эфиры целлюлозы — продукты полного или частичного замещения гидроксильных групп целлюлозы остатками спиртов, неорганических или органических кислот. Степень замещения влияет на все основные свойства получаемых полимеров. Максимальная степень замещения 3 (по числу гидроксильных групп в элементарном звене целлюлозы).

ПРОИЗВОДСТВО ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Простые эфиры целлюлозы подразделяются на растворимые в органических растворителях и растворимые в воде или разбавленных щелочах. Существует много способов их получения, но каждый из них начинается с получения щелочной целлюлозы (алкалицеллюлозы).

Щелочную целлюлозу можно готовить периодическим (более распространен) и непрерывным методами. Целлюлозу в виде листов выдерживают в вертикальном положении при 20 °С в ванне с 20—50%-ным раствором щелочи. Через 1—3 ч после набухания листы отжимают в течение 20 мин от избытка щелочи при давлении до 16 МПа. Отжатые листы, масса которых в 2,5—2,8 раза превышает массу исходных листов, представляют щелочную целлюлозу, в которой щелочь связана с гидроксильными группами в виде аддитивного соединения —OH·NaOH и алкоголята —ONa.

Набухшие и отжатые листы щелочной целлюлозы затем измельчают в аппаратах-измельчителях периодического действия, снабженных *Z*-образными мешалками и ножами, которые укреплены на лопастях мешалок и днище. Через 40—60 мин измельчения при периодическом переключении лопастей мешалок (на размол и перемешивание) образуется порошок с насыпной плотностью 180—300 кг/м³ в зависимости от щелочности. Перед этерификацией для увеличения производительности оборудования порошок уплотняют до 280—300 кг/м³ прижимными валками на транспортере и загружают в бункер или реактор.

Производство этилцеллюлозы

Этилцеллюлозу (ЭЦ) получают взаимодействием щелочной хлопковой или сульфитной целлюлозы с хлористым этилом:

$$[-C_6H_7O_2(OH)_3-]_n + 3nC_2H_5Cl + 3nNaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3-]_n + 3nNaCl + 3nH_2O$$

При алкилировании, кроме основной реакции, протекает побочный процесс гидролиза хлористого этила:

$$3C_2H_5Cl + 3NaOH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + C_2H_5OH + 3NaCl + H_2O$$

С целью уменьшения процесса гидролиза как при изготовлении щелочной целлюлозы, так и при алкилировании применяют 50%-ный раствор едкого натра. Кроме того, избыток щелочи необходим и для нейтрализации образующейся при гидролизе соляной кислоты. Первичные гидроксильные группы целлюлозы замещаются на алкильные сравнительно легко, но дальнейшая реакция проходит значительно труднее. Поэтому реакцию проводят при 130 °С в присутствии большого избытка хлористого этила (10—13 моль на 1 моль целлюлозы) в гомогенных (в бензоле) и гетерогенных условиях.

Технологический процесс производства ЭЦ гомогенным способом состоит из следующих стадий: алкилирование щелочной целлюлозы, осаждение этилцеллюлозы, ее промывка и сушка (рис. XX.1).

В реактор-автоклав *1*, снабженный рубашкой и якорно-рамной мешалкой, загружают щелочную целлюлозу, этилирующую смесь (раствор хлористого этила в бензоле) и твердый едкий натр. Для получения ЭЦ со степенью замещения 2,5—2,6 концентрация щелочи должна быть не менее 60%. После герметизации реактора включают мешалку и реакционную массу нагревают в течение 1 ч до температуры начала реакции 80—85 °С.

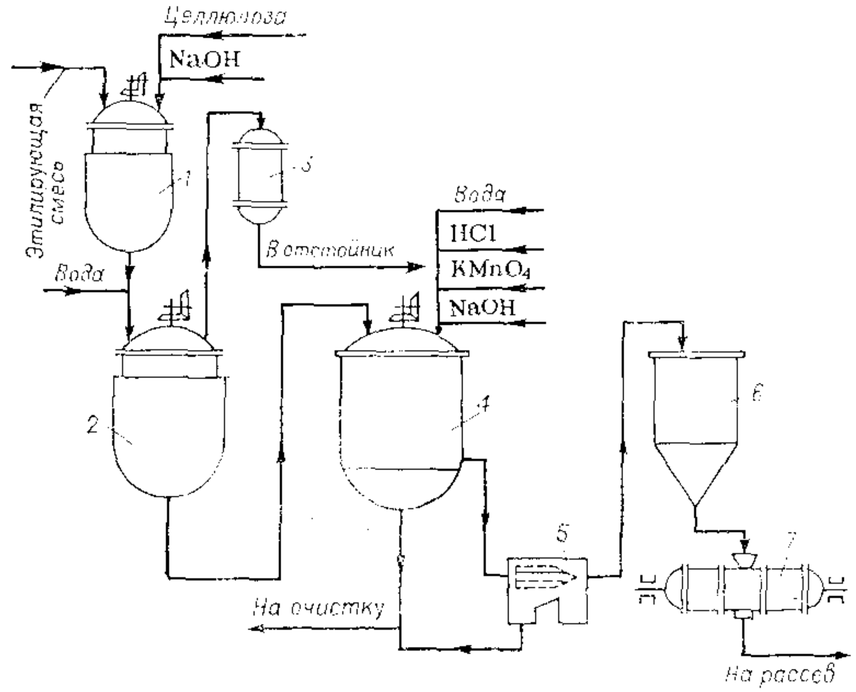


Рис. XX.1. Схема производства этилцеллюлозы:
1—реактор; *2*—осадитель; *3*—холодильник; *4*—нутч-фильтр; *5*—центрифуга; *6*—бункер; *7*—сушилка.

Алкилирование проводят при 110—130 °С и давлении 1,3—1,6 МПа в течение 10—12 ч. Затем реакционную массу охлаждают до 70 °С и образующийся раствор ЭЦ выгружают в осадитель *2*, в который залита холодная вода до достижения модуля ванны 1 : 20. Осаждение заканчивается выдержкой при 98—100 °С в течение 1 ч. При этом летучие жидкости (эфир, спирт, бензол и хлористый этил) отгоняются и конденсируются в холодильнике *3*. Конденсат собирают в отстойнике и разделяют: верхний слой направляют в один сборник, а нижний — в другой. Суспензию этилцеллюлозы в воде, содержащей щелочь и соль, подают в нутч-фильтр *4* для разделения. Затем ее вновь заливают водой, нейтрализуют 0,2%-ным раствором соляной кислоты при 80—90 °С, отбеливают 0,5%-ным раствором перманганата калия при 20 °С, промывают водой и стабилизируют 0,2%-ным раствором едкого натра при 50 °С.

Стабилизированная ЭЦ дополнительно промывается горячей водой для удаления остатка щелочи и соли. После отжима на центрифуге 5 этилцеллюлоза с влажностью 45—60% поступает в бункер 6, откуда пневмотранспортом или шнеком подается в сушилку 7. Сушка осуществляется в вакуум-сушильных агрегатах с перемешивающими лопастями при 80 °С (0,03—0,04 МПа) в течение 5—7 ч до остаточной влажности примерно 2%.

После сушки ЭЦ просеивают и отделяют частицы диаметром более 4 мм, которые подвергают размолу.

Производство метилцеллюлозы

Метилцеллюлоза (МЦ) — *водорастворимый полимер*, содержащий 26—33% метоксильных групп OCH_3 (степень замещения 1,5—2,0). *Получают ее взаимодействием щелочной целлюлозы с* хлористым метилом по реакции:

$$[—C_6H_7O_2(OH)_3—]_n + 2nCH_3Cl + 2nNaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [—C_6H_7O_2(OCH_3)_2OH—]_n + 2nNaCl + 2nH_2O$$

Хлористый метил при взаимодействии со щелочью образует диметиловый эфир и метиловый спирт, являющиеся побочными продуктами в данном процессе.

МЦ чаще всего получают на основе сульфитной целлюлозы по схеме, аналогичной производству ЭЦ. На 1 моль щелочной целлюлозы берут 8 моль хлористого метила (бензол не применяют). Реакцию проводят при 65—80 °С в течение 7—6 ч. *После окончания* реакции отгоняют летучие продукты, оставшуюся щелочь нейтрализуют 5%-ной *фосфорной кислотой при* 90 °С *и промывают* МЦ водой с температурой не ниже 90 °С. После отделения жидкой *фазы МЦ поступает на сушку в вакуум-сушилку, где при* 90 °С (0,04 МПа) высушивается до остаточной влажности около 5% за 6 ч.

Получение МЦ может быть осуществлено по схеме с циркуляцией *хлористого метила*, особенностью которой является уменьшение расхода хлористого метила на побочные реакции.

Производство карбоксиметилцеллюлозы

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. Получают ее при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью по реакции:

$$[—C_6H_7O_2(OH)_3—]_n + nClCH_2COONa + nNaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [—C_6H_7O_2(OCH_2COONa)(OH)_2—]_n + nNaCl + nH_2O$$

Одновременно с основной реакцией протекает побочная реакция гидролиза монохлорацетата натрия до натриевой соли гликолевой кислоты. На практике получают натриевую соль КМЦ (Na-КМЦ) со степенью замещения 0,4—1,0 *периодическим или непрерывным* методом.

Получение КМЦ происходит в гетерогенных условиях *при обработке* щелочной целлюлозы монохлорацетатом натрия в присутствии небольшого количества воды. Все компоненты тщательно перемешивают и перетирают в лопастных смесителях периодического действия в течение 1,5—2,5 ч при 20 °С. При этом происходит карбоксиметилирование целлюлозы. Затем Na-КМЦ сушат воздухом в течение 2—3 мин при 90—120 °С и измельчают на молотковых мельницах. Технический продукт содержит в качестве примесей хлорид, гидрат окиси и гликолят натрия. Примеси удаляют экстракцией этиловым спиртом. Очищенную Na-КМЦ отжимают в гидравлическом прессе под давлением 2 МПа, разрыхляют и сушат воздухом при 65—70 °С.

Производство оксиэтилцеллюлозы

Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) — продукт реакции щелочной целлюлозы с окисью этилена:

$$[—C_6H_7O_2(OH)_3—]_n + nH_2C\!\!-\!\!CH_2 + nNaOH \longrightarrow$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\ O\ \diagup$$
$$\longrightarrow [—C_6H_7O_2(OCH_2CH_2OH)(OH)_2—]_n + nNaCl + nH_2O$$

Окись этилена реагирует как с гидроксильными группами целлюлозы, *так и с первичной гидроксильной группой* ОЭЦ. Таким образом, в отличие от других производных целлюлозы, ОЭЦ характеризуется *не только степенью замещения гидроксильных групп в* элементарном звене (она составляет 0,7—1,0), но и числом молей окиси, присоединенной к *первичному гидроксилу уже образовавшейся* ОЭЦ (оно составляет 2,0—2,8). Поэтому строение ОЭЦ может быть представлено следующим образом:

$$[—C_6H_7O_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)(OH)_2—]_n$$

При синтезе ОЭЦ протекают побочные реакции образования этиленгликоля, ди- и триэтиленгликоля.

Оксиэтилирование щелочной целлюлозы проводят в вертикальном шнековом аппарате планетарного типа. В верхнюю часть аппарата подают целлюлозу и окись этилена. Температура поддерживается в пределах 20 °С (верх) и 40 °С (низ), вакуум 0,01 МПа. На 1 моль целлюлозы вводится 1,5—2 моль окиси этилена. Время нахождения массы в аппарате 4,5—5 ч. ОЭЦ, выходящую из аппарата, охлаждают до 20 °С, нейтрализуют 20%-ным раствором уксусной кислоты в ацетоне до pH 6—7, отжимают в прессе через капроновую ткань под давлением 4 МПа и экстрагируют смесью метилового спирта с ацетоном (1 : 1) при модуле ванны 1 : 10, отделяя полиэтиленгликоли и ацетат натрия. Сушка ОЭЦ проводится в вакуум-сушилках при перемешивании в течение 4 ч при 60 °С (0,02 МПа).

Кроме водорастворимой ОЭЦ выпускают и щелочерастворимую ОЭЦ, характеризуемую более низкой степенью замещения 0,05—0,4.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Этилцеллюлоза. ЭЦ выпускается в виде твердых частиц слегка желтоватого цвета с насыпной плотностью 100—300 кг/м³. Наибольшее применение находит ЭЦ с высокой степенью замещения 2,3—2,6 (этоксильное число 45—50%). Она хорошо растворяется в бензоле, толуоле, хлорированных углеводородах, ацетоне и в смесях растворителей (например, в спирто-бензольной смеси), но не растворяется в бензине и других нефтепродуктах. Она не омыляется кислотами и щелочами, имеет хорошую адгезию к различным поверхностям. Температура размягчения этилцеллюлозы 130—165 °С, температура эксплуатации от —60 до 80 °С. Материалы на ее основе обладают хорошей водостойкостью, высокой ударной вязкостью, стойкостью к атмосферным и химическим воздействиям. По диэлектрическим свойствам этилцеллюлоза превосходит другие эфиры целлюлозы. Ниже приведены физико-механические свойства ЭЦ:

Плотность, кг/м³	1090—1120
Разрушающее напряжение, МПа	
при растяжении	33—35
изгибе	45—50
сжатии	20—60
Относительное удлинение, %	15
Ударная вязкость, кДж/м²	9—20
Теплостойкость по Мартенсу, °С	40—60
Водопоглощение, %	2
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,8—3,9
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,02—0,06
Удельное электрическое сопротивление	
поверхностное, Ом	$1{,}8 \cdot 10^{10}$
объемное, Ом·м	10^{10}—10^{12}
Электрическая прочность пленки толщиной 30 мкм, МВ/м	150—250

ЭЦ пластифицируют эфирами фталевой и фосфорных кислот, минеральным или касторовым маслом. Она совмещается с инденкумароновыми и фенолоформальдегидными смолами. Газопроницаемость ее велика, в этом отношении ЭЦ превосходят только полиизобутилен и сополимеры бутадиена со стиролом.

Пластмассы на основе ЭЦ перерабатываются преимущественно литьем под давлением и экструзией.

Применяется ЭЦ для изоляции кабелей и проводов, изготовления радиодеталей и конденсаторов, защитных типографских покрытий, литьевых и прессовочных материалов (этролов), лаков, пленок и паст, используется для покрытия упаковочной бумаги, при изготовлении искусственной кожи, клеев для отделки мебели, для консервации металлических деталей в качестве съемного защитного покрытия, наносимого из расплава и др.

Метилцеллюлоза. МЦ выпускается в виде волокнистых хлопьев белого или слегка желтоватого цвета (плотность 1290—1310 кг/м³), хорошо растворимых в воде при температуре не выше 40 °С (лучше при 10 °С). Другими растворителями являются безводные органические кислоты (муравьиная, уксусная), метилсалицилат, пиридин, бензиловый спирт, смесь метилового спирта с метиленхлоридом. МЦ характеризуется разрушающим напряжением при растяжении 60—80 МПа и относительным удлинением 10—15%.

МЦ находит разнообразное применение в различных областях промышленности: в текстильной (для шлихтовки), бумажной (для склеивания и мелования бумаги), химической (эмульгатор и диспергатор), косметической, фармацевтической, пищевой, в сельском хозяйстве и др.

Карбоксиметилцеллюлоза. КМЦ выпускается в форме целлюлозогликолевой кислоты (Н-КМЦ) и в виде ее натриевой соли (Na-КМЦ). Наибольшее практическое значение имеет Na-КМЦ. Она представляет собой белое вещество порошкообразной или волокнистой структуры с насыпной плотностью 400—800 кг/м³, хорошо растворимое в воде. КМЦ применяется в текстильной промышленности (для шлихтования нитей и тканей, в качестве загустителя красок), в производстве моющих средств (как добавка), в нефтяной промышленности (для стабилизации глинистых суспензий, используемых при бурении нефтяных и газовых скважин), в горнообогатительной промышленности (при флотационном обогащении медно-никелевых и других руд). Очищенная КМЦ употребляется в производстве клеев, зубных паст, кинофотоматериалов, в фармацевтической промышленности и т. д.

Оксиэтилцеллюлоза. ОЭЦ — порошкообразное или волокнистое вещество с плотностью 1340 кг/м³, растворимое в воде, диметилсульфоксиде, метилпирролидоне, этаноламине, в водном растворе едкого натра. Используется главным образом как загуститель при изготовлении красок, фотоэмульсий и фотобумаги, как эмульгатор в производстве ПВХ, ПВА и других полимеров. Находит применение в текстильной, косметической, электротехнической и керамической промышленности, а также при изготовлении бумаги, клеев, паст, чернил и т. п. Пленки из ОЭЦ имеют хорошие механические свойства: разрушающее напряжение при растяжении 27—28 МПа, относительное удлинение 14—40%.

Смешанные эфиры целлюлозы. В ряде случаев водорастворимые простые эфиры целлюлозы не удовлетворяют потребителей по некоторым свойствам (устойчивости к солям, температуре коагуляции, прочности, адгезии и т. п.). В этом случае получают смешанные эфиры целлюлозы, содержащие по две замещающие алкильные группы. Известны оксиэтилэтилцеллюлоза, карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза, оксиэтилметилцеллюлоза и другие, получаемые в две стадии (сначала алкилируют одним компонентом, а затем другим).

ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В промышленности пластических масс наибольшее значение имеют сложные эфиры целлюлозы, так как на их основе готовят термопластичные материалы — этролы, неллулоид, пленки.

Ацетаты целлюлозы (АЦ) получают при действии уксусного ангидрида на целлюлозу в присутствии катализатора (серной или хлорной кислоты). Образуется трехзамещенный эфир — триацетат целлюлозы (ТАЦ):

$$[-C_6H_7O_2(OH)_3-]_n + 3n(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3-]_n + 3nCH_3COOH$$

Для получения эфиров с меньшей степенью замещения ТАЦ подвергают гидролизу в присутствии серной или азотной кислоты:

$$[-C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3-]_n + xH_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{3-x}(OH)_x-]_n + xCH_3COOH$$

Скорость образования АЦ по реакции ацилирования уксусным ангидридом зависит от активности исходной целлюлозы и условий проведения процесса. Обычно в производстве АЦ активацию хлопковой целлюлозы осуществляют ледяной уксусной кислотой. При этом целлюлоза набухает и становится доступной для воздействия уксусного ангидрида. При набухании происходит разрыхление надмолекулярной структуры и частичное разрушение водородных связей. Эффективность активации зависит от состава активирующей смеси, температуры и продолжительности процесса. Активацию целлюлозы проводят замачиванием в большом избытке жидкости или обработкой парами жидкости.

При активации замачиванием в ледяной уксусной кислоте берут целлюлозу с влажностью не более 5% и кислоту по массе в 10 раз больше по сравнению с целлюлозой. Время активации зависит от температуры:

Температура, °С	20	30	80
Продолжительность активации, ч . .	2—8	1—4	1/4—1/3

При активации парами уксусной кислоты ее берут в меньшем количестве, чем это необходимо для смачивания целлюлозы.

Существуют гомогенные и гетерогенные промышленные способы производства ТАЦ, каждый из которых может быть оформлен в виде периодического, непрерывного или полунепрерывного процессов. При гомогенном способе получения АЦ в состав реакционной смеси входит растворитель (уксусная кислота и метиленхлорид), в результате чего по окончании процесса ацетилирования образуется гомогенный раствор продукта, так называемый сироп. Этот способ применяют для получения диацетата целлюлозы (ДАЦ).

При гетерогенном способе получения АЦ в состав реакционной смеси вводят вещества, препятствующие растворению продукта: бензол, толуол, ксилол. Этот способ применяют для получения ТАЦ.

Производство триацетата целлюлозы

Технологический процесс производства ТАЦ гетерогенным периодическим способом состоит из следующих стадий: активация целлюлозы, ацетилирование целлюлозы, нейтрализация реакционной смеси, промывка ТАЦ бензолом и отгонка с острым паром, частичный гидролиз ТАЦ, промывка и сушка (рис. XX. 2).

Процесс осуществляют в аппарате-ацетиляторе, представляющем собой горизонтальный цилиндрический кожух объемом 5—7 м³

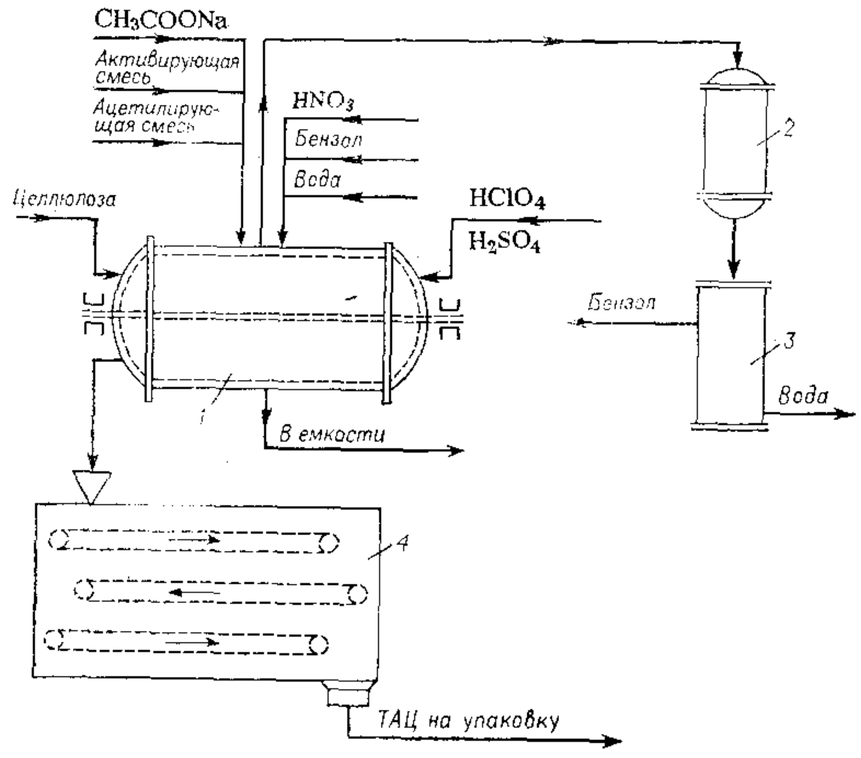


Рис. XX. 2. Схема производства триацетата целлюлозы периодическим гетерогенным способом:
1 — ацетилятор; *2* — холодильник; *3* — флорентийский сосуд; *4* — ленточная сушилка.

из специальной кислотоупорной стали с полым валом. Внутри него вращается вокруг горизонтальной оси перфорированный барабан с регулируемой частотой вращения от 0,1 до 6 об/с. В торцовых стенках кожуха и барабана имеются герметично закрывающиеся люки для загрузки целлюлозы и выгрузки готового продукта. В одну из торцовых стенок кожуха введена трубка малого диаметра для загрузки катализатора, а к верхней части кожуха подведены трубопроводы для загрузки жидкостей, отвода паров воды и бензола и для соединения с атмосферой. Жидкость из ацетилятора через патрубки в нижней части кожуха при помощи насосов переводят в емкости.

В ацетилятор *1* загружают разрыхленную целлюлозу, а затем при медленном вращении барабана (0,2—0,25 об/с) активирующую смесь, нагретую до 50—55 °С, в количестве, достаточном для создания массового соотношения целлюлоза:смесь = 1:10÷1:14. Активирующая смесь содержит уксусную кислоту с небольшим количеством воды, бензол (до 20%) и небольшое количество уксусного ангидрида.

Через 1 ч активирования целлюлозы при частоте вращения барабана 6,5 об/с удаляют избыток жидкости из ацетилятора и целлюлозу заливают ацетилирующей смесью, содержащей 45—47% уксусного ангидрида, 18—20% уксусной кислоты и 33—35% бензола, в количестве, необходимом для создания модуля ванны 1:14÷1:15.

В реакционную массу, охлажденную до 23 °С, постепенно в течение 50 мин вводят катализатор — хлорную кислоту в количестве 0,7—1,0% (масс.) от целлюлозы в смеси с уксусной кислотой. При 35—36 °С через 2—2,5 ч образуется ТАЦ. Для улучшения его растворимости в ацетилятор подают серную кислоту (0,5—0,6% от исходной целлюлозы), которая способствует частичной деструкции ТАЦ. По достижении требуемой вязкости растворов ТАЦ смесь нейтрализуют раствором ацетата натрия в течение 30 мин при медленном вращении барабана, а затем отжимают ТАЦ при быстром вращении барабана.

Для отмывки от остатка ацетилирующей смеси ТАЦ 3—4 раза промывают бензолом при модуле ванны 1:6÷1:7 и продолжительности каждой промывки 1 ч. Адсорбированный бензол удаляют из ацетилятора отгонкой с водяным паром в течение 3 ч. Для этого ТАЦ заливают водой и подают острый пар. Пары воды и бензола поступают в холодильник *2*, а конденсат разделяют во флорентийском сосуде *3* на бензол и воду. Затем ТАЦ промывают водой. Для улучшения растворимости ТАЦ и получения прозрачных растворов в смеси метиленхлорида с метиловым спиртом (9:1) проводят частичный гидролиз ТАЦ при 40—45 °С 10%-ным раствором азотной кислоты в течение 3—3,5 ч. Содержание ацетатных групп в ТАЦ составляет 58—59%.

Частично гидролизованный ТАЦ после отжима от раствора азотной кислоты до 5 раз промывают обессоленной водой при 20 °С. Последнюю промывку проводят подщелоченной водой (pH 7—7,5). После промывки и отжима содержание влаги в продукте составляет 50—60%. Сушат его в ленточной сушилке *4* воздухом при 120—135 °С до содержания влаги не более 2% в течение 15—20 мин.

При непрерывном процессе получения ТАЦ гетерогенным способом каждая стадия осуществляется в специальном аппарате. Например, активацию целлюлозы проводят в активаторе, ацетилирование ее и бензольные промывки ТАЦ — в ленточном ацетиляторе, отгонку бензола — в соответствующем аппарате, частичный гидролиз — в аппарате для водных промывок. После отжима с помощью валкового пресса ТАЦ подвергают сушке.

Гетерогенный способ получения ТАЦ обеспечивает получение материала с волокнистой структурой, более прост в аппаратурном оформлении и более удобен на стадиях регенерации растворителей. Но он имеет и ряд недостатков: трудность регулирования теплового режима каждой стадии, невозможность применения высокопроизводительного оборудования и сложность в механизации и автоматизации процесса, высокая пожароопасность вследствие использования бензола.

Производство диацетата целлюлозы

ДАЦ получают гидролизом ТАЦ, производимого гомогенным способом. Различают периодический и непрерывный методы.

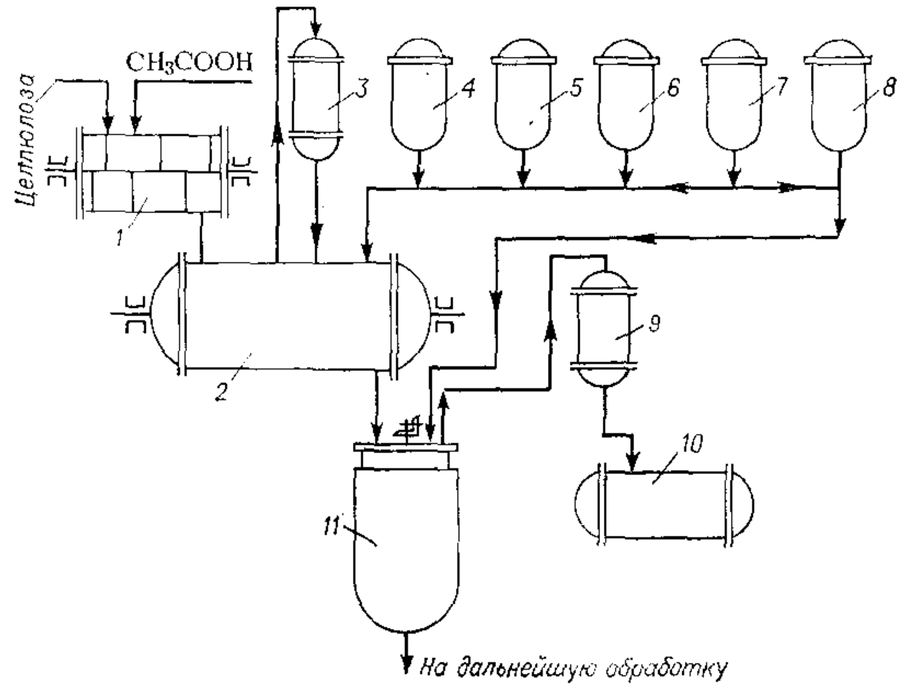


Рис. XX.3. Схема производства диацетата целлюлозы периодическим гомогенным способом:

1 — активатор; *2* — ацетилятор; *3* — обратный холодильник; *4*, *5*, *6* — мерники ацетилирующих смесей (I, II и III); *7* — мерник 50%-ной уксусной кислоты; *8* — мерник 10%-ной уксусной кислоты; *9* — холодильник; *10* — приемник; *11* — осадитель.

Периодический метод. Технологический процесс производства АЦ состоит из следующих стадий: активация целлюлозы, ацетилирование целлюлозы, частичный гидролиз ТАЦ, нейтрализация реакционной смеси, отгонка метиленхлорида, осаждение ДАЦ, его измельчение, промывка и сушка (рис. XX.3).

В активатор *1* загружают разрыхленную хлопковую целлюлозу и уксусную кислоту, нагретую до 110 °С в количестве 40—80% (масс.) к загруженной целлюлозе. Активация проводится при интенсивном перемешивании специальной мешалкой в течение

20—30 мин. Активированную целлюлозу подают в ацетилятор *2* — горизонтальный цилиндрический аппарат объемом 25 м³, внутри которого на горизонтальном валу укреплена рамная мешалка. Этот аппарат имеет люки для загрузки целлюлозы и выгрузки сиропа, а также трубопроводы для подачи жидкостей. Ацетилятор снабжен обратными холодильниками.

Сначала в ацетилятор *2* с активированной целлюлозой загружают уксусный ангидрид для связывания воды, а затем проводят ацетилирование в три этапа различными по составу смесями до общего модуля 1:8 и при разных температурных режимах. Смеси, состоящие из уксусной кислоты и метиленхлорида, отличаются содержанием уксусного ангидрида и катализатора — серной кислоты:

Ацетилирующая смесь	I	II	III
Содержание уксусного ангидрида, %	10	22	27
Содержание серной кислоты, % . . .	0,5	0,12	0,43

Обработку целлюлозы проводят в течение 5—10 ч при постепенно повышающейся от 20 до 50 °С температуре и непрерывном охлаждении смеси через рубашку ацетилятора. Сначала образуется ТАЦ, который растворяется в реакционной смеси, образуя густую массу. Одновременно протекает деструкция ТАЦ, сопровождающаяся снижением вязкости и образованием прозрачного раствора — сиропа. Нагревание сиропа продолжают до достижения требуемой вязкости.

После окончания процесса в ацетилятор вводят 50%-ную уксусную кислоту из мерника *7* в таком количестве, чтобы содержание воды в реакционной смеси составило 15—20%. С этого момента после загрузки новой порции серной кислоты (доводят ее содержание примерно до 7% от массы целлюлозы) начинается гидролиз ТАЦ. Его проводят в два этапа: сначала в ацетиляторе при 57—58 °С и повышенном давлении 0,12 МПа, а затем в осадителе при атмосферном давлении и более низкой температуре.

Продолжительность гидролиза определяется маркой получаемого продукта. Если время гидролиза 1,5—2 ч, то образуется частично гидролизованный ТАЦ, если время гидролиза 3 ч — ДАЦ. По истечении времени гидролиза в ацетилятор вводят вторую порцию 50%-ной уксусной кислоты из мерника *7*, снижают температуру до 50—55 °С и сироп сливают в осадитель *11*, представляющий собой вертикальный аппарат со сферическим днищем, снабженный мощной мешалкой и рубашкой для обогрева, холодильником *9* для конденсации отгоняющегося метиленхлорида и приемником *10* для сбора конденсата.

Сироп, загруженный в осадитель, нагревают до 55—56 °С. При этом протекает второй этап гидролиза и отгоняется часть метиленхлорида. По окончании процесса содержимое осадителя нейтрализуют водным раствором ацетата натрия, поднимают температуру до 80—85 °С и отгоняют весь оставшийся метиленхлорид. Выделяют ДАЦ из сиропа добавлением 10%-ной уксусной кислоты из мерника *8*. При этом ДАЦ выпадает в виде пористых частиц разного размера. Их вместе с маточным раствором сливают сначала в мельницу предварительного измельчения, а затем в мельницу тонкого помола. Порошок ДАЦ промывается 4%-ной уксусной кислотой и водой до получения чистого продукта. Отмытый продукт отжимается на центрифуге и с влажностью 50—60% поступает на сушку в ленточную сушилку, где высушивается до содержания влаги не более 3%.

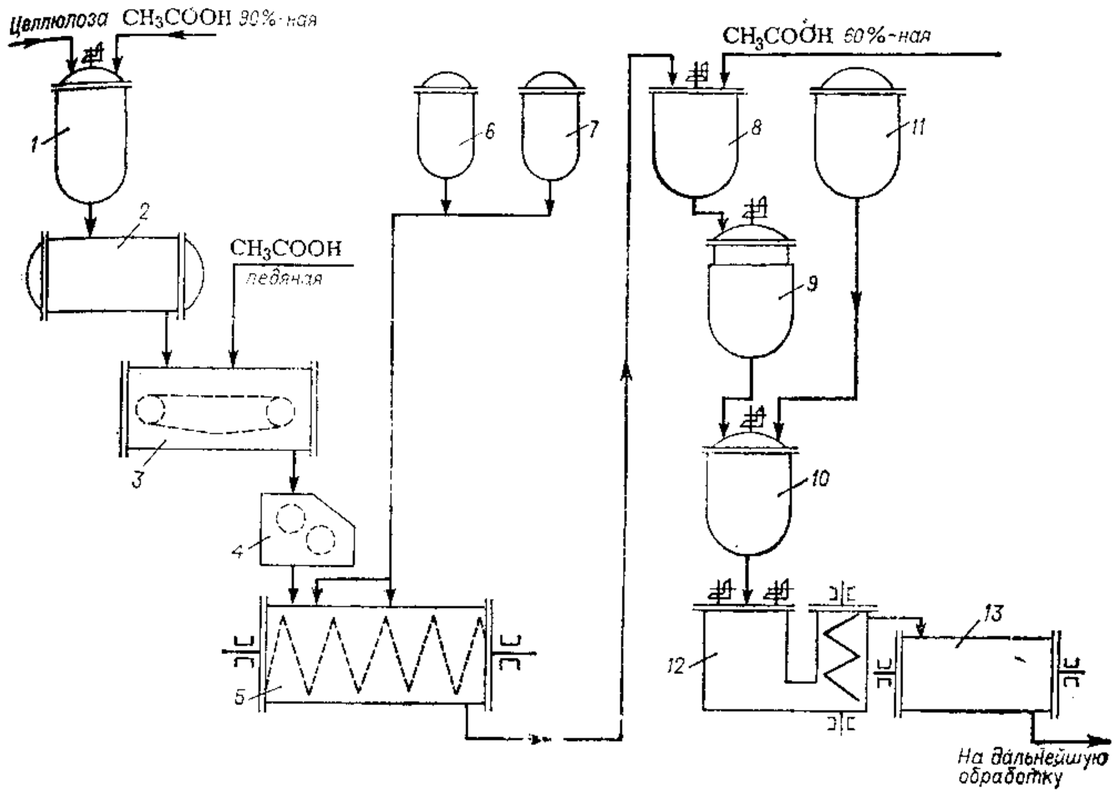


Рис. XX. 4. Схема производства диацетата целлюлозы непрерывным гомогенным способом:

1 — активатор; *2* — сборник пульпы; *3* — аппарат вытеснения; *4* — стальные валки; *5* — ацетилятор; *6, 7, 11* — мерники; *8* — разбавитель; *9* — гидролизер; *10* — нейтрализатор; *12* — осадитель; *13* — аппарат для вызревания.

Непрерывный метод. Технологический процесс производства АЦ состоит из тех же стадий, что и при периодическом методе, но оформляется он аппаратами непрерывного действия (рис. XX. 4).

Активация целлюлозы осуществляется 90—95%-ной уксусной кислотой. Для этого в активаторе *1* готовят 2,5-ную пульпу целлюлозы в уксусной кислоте при непрерывном размешивании мешалкой в течение 25—35 мин. Пульпу насосом передают в сборник пульпы *2*, из которого непрерывно подают в аппарат вытеснения *3*, снабженный резиновым перфорированным ленточным фильтром и подачей ледяной уксусной кислоты через оросительные устройства. Аппарат является герметичным, из верхней его

части отсасываются пары уксусной кислоты. Ледяная уксусная кислота вытесняет 90%-ную уксусную кислоту и на ленте фильтра образуется сплошной слой целлюлозы, толщина которого регулируется количеством поступающей пульпы. Затем избыток кислоты отжимается стальными валками *4* до остаточного содержания кислоты 60%, целлюлоза рыхлится и подается в ацетилятор *5* шнекового типа.

Ацетилятор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, снабженный секционной рубашкой для охлаждения и обогрева; вал и шнек внутри полые, охлаждаемые водой. Для лучшего перетирания волокна внутренняя поверхность аппарата и наружная поверхность шнека имеют насечки. К аппарату подведены трубопроводы для уксусной кислоты и ангидрида. Уксусная кислота в смеси с серной кислотой (1,5%-ный раствор серной кислоты в уксусной кислоте) из мерника *6* подается в первую секцию ацетилятора *5*. Затем реакционная масса во второй секции ацетилятора заливается уксусным ангидридом из мерника *7*. Теплота реакции ацетилирования снимается холодной водой через стенки аппарата и шнека, но с таким расчетом, чтобы по ходу перемещения целлюлозы температура равномерно поднималась с 23 до 65 °С.

В последней секции ацетилятора образующийся ТАЦ растворяется в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом. Сироп насосом подают в аппарат *8* для разбавления 60%-ной уксусной кислотой и прекращения реакции ацетилирования. При непрерывном размешивании доводят сироп до состояния, при котором содержание воды в нем достигнет 8—9%. На этой стадии получают ТАЦ, его можно направить на выделение или подвергнуть гидролизу до получения ДАЦ.

Гидролиз ТАЦ проводится в гидролизере *9* — вертикальном аппарате, снабженном рубашкой для обогрева. Сироп в течение 6—7 ч проходит несколько последовательно соединенных аппаратов при температуре 60—70 °С. После окончания гидролиза сироп передают в нейтрализатор *10*, где разбавляют 30%-ной уксусной кислотой из мерника *11* и нейтрализуют серную кислоту раствором ацетата натрия. После этого сироп поступает в осадитель *12*, представляющий собой вертикальный аппарат эллиптический в сечении, снабженный двумя мешалками. Широкая труба в нижней части аппарата соединена с вертикальным шнековым устройством для выгрузки осажденного ДАЦ.

Осаждение ДАЦ происходит при смешении сиропа с 16%-ной уксусной кислотой, добавленной до содержания ДАЦ 3%. При этом ДАЦ выделяется в виде небольших (1,5—2 см) волокнистых комочков. Суспензию переводят в аппарат *13* для окончательного осаждения («вызревания»), который представляет собой горизонтальный вращающийся цилиндр, снабженный перегородками по винтовой линии. Затем отжимают жидкую часть от ДАЦ, промывают водой готовый продукт до нейтральной реакции промывных вод и сушат его в сушилке.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТАТОВ И СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ацетаты целлюлозы. АЦ представляют собой волокнистые или порошкообразные вещества белого цвета плотностью 1290—1320 кг/м³. Средняя молекулярная масса АЦ составляет 50 000—150 000, причем более высокомолекулярные продукты получают гетерогенным методом. АЦ устойчивы к действию разбавленных кислот, бензина, бензола, масел и спиртов. Едкие щелочи омыляют ацетатные группы. Термостабильность АЦ невысокая: уже при 190—210 °С изменяется окраска материала, а при 230 °С начинается деструкция АЦ. АЦ воспламеняются в огне, но горят слабо и затухают при выносе из огня.

Свойства АЦ зависят от содержания в них связанной уксусной кислоты. С уменьшением степени этерификации улучшается их растворимость в органических растворителях, совместимость с пластификаторами, повышается гигроскопичность и степень набухания продуктов в воде, но ухудшаются прочностные свойства. ТАЦ содержит 62,4% связанной уксусной кислоты и имеет температуру размягчения 290 °С. Из-за трудностей переработки и недостаточной растворимости его переводят в частично гидролизованный ТАЦ с содержанием 56—60,5% ацетатных групп, растворяющийся в хлорированных углеводородах (метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане), муравьиной и уксусной кислотах. Такой ТАЦ обладает более высокими свойствами, чем ДАЦ, но он все же с трудом пластифицируется и недостаточно эластичен.

ДАЦ с содержанием связанной уксусной кислоты 53—56% растворяется значительно лучше (практическое значение имеют его растворы в метил- и этилацетате, ацетоне). Он превосходит ТАЦ по эластичности, но уступает последнему по механической прочности и водостойкости. Ниже приведены физико-механические свойства пленок из эфиров целлюлозы:

	ТАЦ	ДАЦ	НЦ
Плотность, кг/м³	1280	1320	1580—1650
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	100—130	80—110	80—120
Относительное удлинение, %	25—45	20—40	15—30
Водопоглощение, %	3—4	12	1,0—2,0
Термостойкость, °С	150	150	—
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,5	2,5	7,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	—	—	0,03—0,06
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$2 \cdot 10^{12}$	10^{12}	—
Электрическая прочность, МВ/м	13—14	8—9	—

Пленки из ТАЦ готовят методом полива, а из ДАЦ с содержанием до 10% пластификатора — методами экструзии и полива. Пленки из АЦ обладают хорошей прозрачностью, блеском и механической прочностью, они имеют небольшую усадку при нагревании и стабильность размеров. Поверхность пленок не электризуется

и хорошо воспринимает многие краски. Пленки легко склеиваются, металлизируются и дублируются с бумагой и алюминиевой фольгой.

Пленки из АЦ благодаря высокой прочности, прозрачности, малой деформируемости, долговечности, коэффициенту преломления, близкому к коэффициенту преломления фоточувствительных материалов, и отсутствию самовоспламенения применяют в качестве основы для кино- и фотопленок, магнитофонных лент и различных упаковочных материалов, для изготовления чертежей и канцелярских принадлежностей, а также в качестве изоляции (межвитковая изоляция в катушках, конденсаторы и др.).

ДАЦ широко применяют для получения этролов и других видов пластмасс, изоляционных лаков, огнестойких покрытий и искусственных волокон.

Смешанные эфиры целлюлозы. Кроме АЦ известны смешанные сложные эфиры целлюлозы, среди которых наибольший интерес представляет ацетобутират целлюлозы (АБЦ), получаемый подобно АЦ гомогенным способом при действии смеси масляного и уксусного ангидридов. Введение более 5% бутиратных групп значительно изменяет свойства материала: уменьшается плотность, повышается эластичность и водостойкость, снижается температура размягчения, улучшается растворимость и совместимость с пластификаторами.

Обычно АБЦ содержит 17—48% бутиратных, 6—29% ацетатных и 0,1—2,5% свободных (незамещенных) гидроксильных групп. Плотность 1170—1250 кг/м^3, температура размягчения 165—210 °С. АБЦ растворяется в низших алифатических кетонах, циклогексаноне, алифатических кислотах и их эфирах, бензоле, метиленхлориде и дихлорэтане. Не растворяется АБЦ в минеральных маслах, четыреххлористом углероде, бутиловом спирте. АБЦ хорошо совмещается с эфирами фталевой, себациновой, адипиновой и фосфорной кислот, с красителями и многими полимерами. Неустойчив к действию щелочей и сильных кислот. АБЦ широко применяют в производстве пленок, лаков и эмалей, пластмасс.

Ацетопропионат целлюлозы (АПЦ) содержит 1,5—7% ацетатных и 39—45% пропионатных групп. Их плотность 1230—1250 кг/м^3, температура размягчения 200—230 °С. АПЦ растворяется в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах, диоксане, хорошо совмещается с пластификаторами и полимерами, водопоглощение АПЦ ниже, чем АЦ, и составляет 1,2—2,7%. Основное применение АПЦ — переработка в этролы и изделия для автомобильной и радиотехнической промышленности.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — КОЛЛОКСИЛИНА

Нитраты целлюлозы (НЦ) — сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты, получаемые по реакции:

$$[-C_6H_7O_2(OH)_3-]_n + 3nHNO_3 \rightleftharpoons [-C_6H_7O_2(ONO_2)_3-]_n + 3nH_2O$$

В зависимости от условий проведения реакции получают НЦ с разным содержанием нитрогрупп (максимальное содержание азота 14,14%). Для производства пластмасс, пленок и лаков применяют НЦ, содержащий 11,5—12,0% азота (степень полимеризации 150—800) и называемый коллоксилином.

Нитрующая смесь состоит из смеси азотной кислоты с серной кислотой и воды. Серная кислота не только связывает воду, выделяющуюся при реакции, и тем сдвигает равновесие в сторону образования эфира, но и способствует набуханию целлюлозы, что ускоряет диффузию нитрующей смеси, а также повышает реакционную способность азотной кислоты. Степень замещения целлюлозы зависит от содержания воды в нитрующей смеси. Чем ее больше, тем меньше содержание азота в продукте и ниже степень полимеризации. Для получения коллоксилина применяют смесь следующего состава, % (масс.):

Азотная кислота	20
Серная кислота	60
Вода	20

Соотношение серной и азотной кислот в смеси влияет главным образом на скорость нитрования.

НЦ получают гомогенным и гетерогенным способами по периодической или непрерывной схеме. При гомогенном способе нитрующая смесь содержит растворитель НЦ, а при гетерогенном способе растворитель отсутствует. Гетерогенный способ нашел наибольшее применение в промышленности.

Технологический процесс производства коллоксилина периодическим методом состоит из следующих стадий: нитрование целлюлозы, стабилизация и обезвоживание коллоксилина (рис. XX.5).

Хлопковая целлюлоза в виде рыхлой массы, измельченной бумаги или папки, содержащая 6—10% влаги, подсушивается горячим воздухом до содержания влаги не более 1% и подается в бункер *1*. В нитратор *2* загружают нитрующую смесь из мерника *3*, а затем целлюлозу из бункера *1*. Нитраторы — вертикальные аппараты с коническим днищем, снабженные двумя мешалками, вращающимися в противоположные стороны. Продолжительность нитрования 60 мин при 40 °С; модуль ванны 1 : 30 ÷ 1 : 35.

По окончании процесса массу спускают через нижний люк в центрифугу *4*. Концентрированные отработанные кислоты направляются на регенерацию: их фильтруют и собирают в хранилище. Коллоксилин после выгрузки из центрифуги смешивается с водой в аппарате *5* и по массопроводу направляется в промежуточный бассейн «мутильника» *6*.

Цель стабилизации, состоящей из операций промывки и измельчения, — придать коллоксилину свойства, обеспечивающие возможность его длительного хранения без разложения. Для этого необходимо удалить минеральные кислоты и побочные продукты, которые могут вызвать разложение НЦ (иногда со взрывом). В процессе стабилизации происходят нейтрализация кислот,

омыление сернокислых эфиров целлюлозы, нестойких продуктов окисления и гидролиза целлюлозы, отмывка примесей, а также снижение вязкости до необходимого значения.

Промывка НЦ горячей водой проводится в чане *7*, имеющем ложное дно. В пространство между ложным дном и дном чана подается острый пар. После слива суспензии НЦ в чан *7* и прогрева ее подачей пара воду сливают и загружают 0,2—1%-ный раствор разбавленной серной кислоты. После прогрева острым паром при 96—98 °С в течение определенного времени сливают

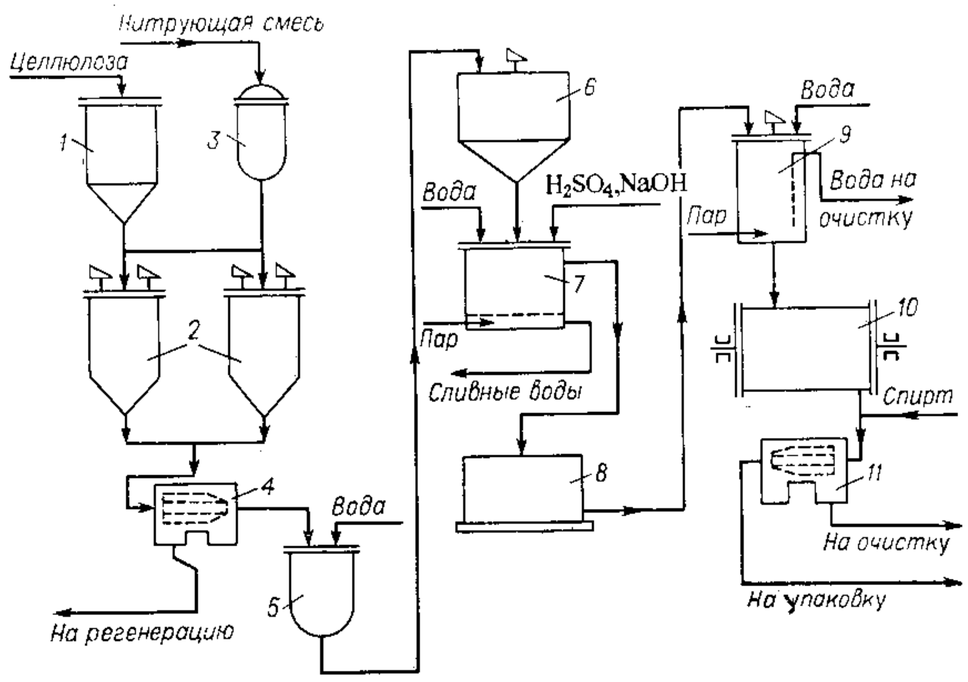


Рис. XX.5. Схема производства коллоксилина периодическим гетерогенным способом:

1—бункер; *2*—нитраторы; *3*—мерник нитрующей смеси; *4, 11*—центрифуги; *5*—смеситель; *6*—мутильник; *7*—чан для промывки; *8*—голландер; *9*—лавер; *10*—смеситель.

воду и подают 0,3%-ный раствор соды, который по окончании обработки сливают, а НЦ промывают горячей и холодной водой. Промывные воды сливают в систему очистки промывных вод.

Промытый НЦ в виде суспензии из чана *7* подают на окончательную стабилизацию или на измельчение в голландеры *8*. Они снабжены режущим механизмом, который состоит из барабана с ножами, закрепленными неподвижно на дне аппарата под барабаном. При вращении барабана суспензия НЦ проходит между барабаном и неподвижными ножами; волокно измельчается и раздавливается. При этом происходит наиболее полное удаление кислот из волокон.

Окончательная стабилизация заключается в промывке в течение 2—3 ч при непрерывном размешивании НЦ с водой с температурой 90—95 °С в лаверах *9*. Лаверы — цилиндрические вертикальные аппараты с мешалками. В дне их имеется отверстие для спуска НЦ. В лаверах проводится отстой НЦ, вода при этом удаляется из верхней части аппарата при помощи сифонного устройства. После 5—7 горячих промывок и нескольких холодных получают НЦ с содержанием серной кислоты не более 0,05%. Общая продолжительность процесса стабилизации 40—60 ч.

После стабилизации 10%-ные суспензии НЦ из лаверов смешивают в одну партию в смесителе *10*, а затем подают в трубчатый аппарат для нагревания под давлением при температуре выше 100 °С. При этом вязкость НЦ снижается. Если этого не требуется, то суспензия из смесителя *10* подается на центрифугу для отделения воды и промывки этиловым спиртом для вытеснения воды. Коллоксилин с содержанием спирта 25—30% упаковывают в герметичную металлическую тару.

Этот способ получения НЦ имеет ряд недостатков: малая производительность, длительное время нагревания, необходимость регенерации отработанных смесей и др. Часть из них может быть устранена при непрерывном способе производства НЦ.

Коллоксилин представляет собой рыхлую, волокнистую массу белого цвета с насыпной плотностью 120 кг/м^3, напоминающую исходную целлюлозу. Он хорошо растворяется в ацетоне и метилэтилкетоне, спирто-камфорном растворе, смеси спирта с эфиром и в других растворителях; в неполярных растворителях не растворяется и не набухает. Он совмещается с пластификаторами: камфорой, триацетином, трикрезилфосфатом и эфирами фталевой кислоты. Свойства непластифицированного НЦ приведены на стр. 345.

Коллоксилин мало устойчив к действию кислот и щелочей. Недостатком его является низкая термо- и светостойкость, горючесть и взрывоопасность. Введение стабилизаторов (дифениламина и др.) несколько повышает термостойкость НЦ. Горючесть коллоксилина снижают добавлением наполнителей и пластификаторов.

На основе коллоксилина получают целлулоид и нитроцеллюлозный этрол, лаки и пленки.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЛУЛОИДА

Целлулоид — термопластичный материал на основе коллоксилина, пластифицированного камфорой, выпускаемый в виде листов и трубок.

Технологический процесс получения целлулоида состоит из следующих стадий: смешение компонентов, фильтрование массы, вальцевание массы, прессование и охлаждение блоков, строгание блоков в листы, провялка, сушка и выпрямление листов (рис. XX.6).

Коллоксилин и спиртовый раствор камфоры загружают в предварительно нагретый до 40—50 °С смеситель *1* фирмы «Вернер — Пфлейдерер» с двумя Z-образными лопастными мешалками и рубашкой для обогрева и охлаждения. На 100 ч. (масс.) коллоксилина (в расчете на сухую массу) берут 40 ч. (масс.) камфоры и 80 ч. (масс.) спирта (с учетом его содержания в коллоксилине).

Процесс проводится при 85—90 °С в течение 2—3 ч. Для некоторых сортов целлулоида часть камфоры заменяют дибутилфталатом. Пары спирта, выделяющиеся при смешении, поступают в рекуперационную установку.

Полученную однородную массу фильтруют в гидравлическом прессе *2* для удаления механических примесей и дальнейшей гомогенизации массы при 70—88 °С и давлении 50—300 МПа. Чтобы завершить процесс гомогенизации, удалить избыточный спирт и получить листы, массу вальцуют на вальцах *3* при температуре горячего валка 60—75 °С в течение 2,5 ч. На вальцах можно проводить окраску массы, добавляя раствор красителей и пигменты.

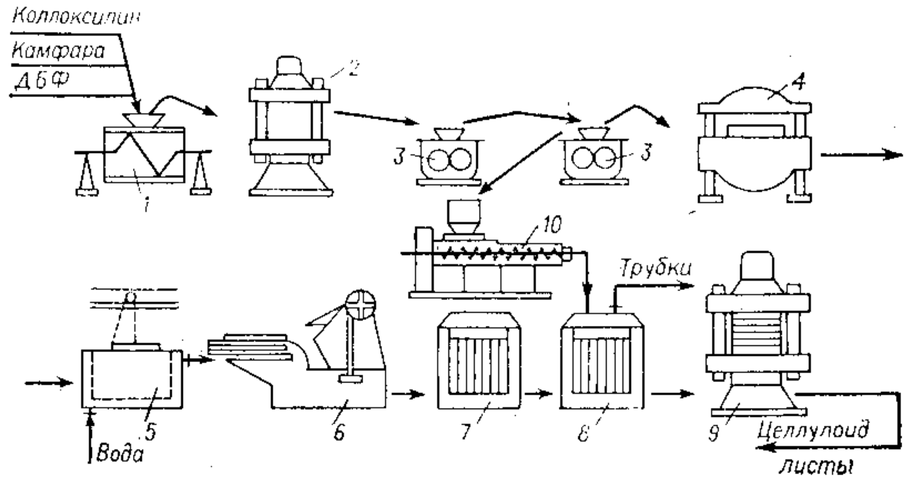


Рис. XX.6. Схема производства целлулоида:

1 — смеситель; *2, 9* — гидравлические прессы; *3* — вальцы; *4* — гидравлический блок-пресс; *5* — ванна для охлаждения блоков; *6* — строгальная машина; *7* — провялочная камера; *8* — сушильная камера.

Для достижения однородности, удаления пузырьков воздуха, уплотнения и связывания отдельных листов в монолитный блок массу прессуют на гидравлическом прессе *4* при 60—90 °С и давлении 50—150 МПа. Блоки охлаждают сначала в прессе под давлением, а затем в ваннах *5* с проточной водой, имеющей температуру 5—15 °С. Охлажденный блок закрепляют в строгальной машине *6* и разрезают на листы заданной толщины от 0,1 до 20 мм.

Предварительное подсушивание («провялка») листов целлулоида проводят при 30—35 °С в провялочной камере *7*. Для улавливания выделяющихся паров спирта провялочные камеры подключены к установке рекуперации спирта. Окончательно листы высушивают в сушильной камере *8* при 48—55 °С. Листы целлулоида в процессе сушки коробятся, поэтому для выпрямления и полировки их прессуют в многоэтажном гидравлическом прессе *9* при температуре 100 ± 5 °С между полированными никелированными металлическими листами. С целью получения трубок массу после вальцевания экструдируют.

Целлулоид имеет довольно высокую эластичность, прочность и водостойкость, но низкую светостойкость (под действием света

желтеет, прозрачность его ухудшается). При 90—100 °С целлулоид становится эластичным, а при 160 °С разлагается. Свойства целлулоида приведены ниже:

	Целлулоид	Этрол на основе АЦ	Этрол на основе АБЦ
Плотность, кг/м³	1350—1400	1300	1160—1250
Разрушающее напряжение, МПа			
при растяжении	38—44	20—50	20—40
при изгибе	—	25—60	30—60
Относительное удлинение, %	10—18	15—25	15—20
Ударная вязкость, кДж/м²	100—115	30—60	40—100
Твердость по Бриннелю, МПа	60	30—60	30—70
Водопоглощение, %	1,5	2,0—2,6	1,2—2,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	40—70	40—55	35—50
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	4	4—5	3,2—3,6
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	—	0,05—0,07	0,02—0,03
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$2 \cdot 10^8$	10^8—10^{11}	10^{10}—10^{14}
Электрическая прочность, МВ/м	—	24—32	31—36

Целлулоид легко перерабатывается методами прессования, штамповки и выдувания, хорошо окрашивается в различные цвета.

Несмотря на недостатки (горючесть и малая светостойкость), целлулоид широко применяется для производства разнообразных галантерейных и технических изделий, используется в качестве небьющегося стекла. Он находит применение для изготовления шкал, линеек и других деталей счетных приборов, для облицовки клавишей и декоративной отделки музыкальных инструментов. Из целлулоида изготовляют игрушки, галантерейные товары, оправы для очков и другие предметы широкого потребления.

ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЭТРОЛОВ

Этролы — формовочные термопластичные материалы, получаемые на основе эфиров целлюлозы с добавлением пластификаторов, наполнителей и красителей. Они выпускаются в виде порошков и гранул: перерабатываются в изделия литьем под давлением (за исключением этрола на основе нитрата целлюлозы) и прессованием.

Пластификаторами при получении этролов являются дибутилфталат, диэтилфталат, диметилфталат, трифенилфосфат и триацетин. Наполнители (минеральные и волокнистые) повышают твердость и теплостойкость эфироцеллюлозных пластмасс, но понижают их пластичность и ударную вязкость.

На свойства этролов влияет природа применяемого эфира целлюлозы (связующего) и соотношение между пластификаторами, связующим и наполнителем. Так, для АЦ требуется большее количество пластификатора, чем для других эфиров целлюлозы.

Технологический процесс получения этролов состоит из следующих стадий: подготовка сырья (измельчение и просеивание), механическое смешение компонентов, экструзия смеси и измельчение (или грануляция). Режим процесса и аппаратурное оформление

экструзионного метода получения этролов на основе различных эфиров целлюлозы примерно аналогичны. В качестве примера на рис. XX.7 представлена схема технологического процесса получения этрола на основе АЦ.

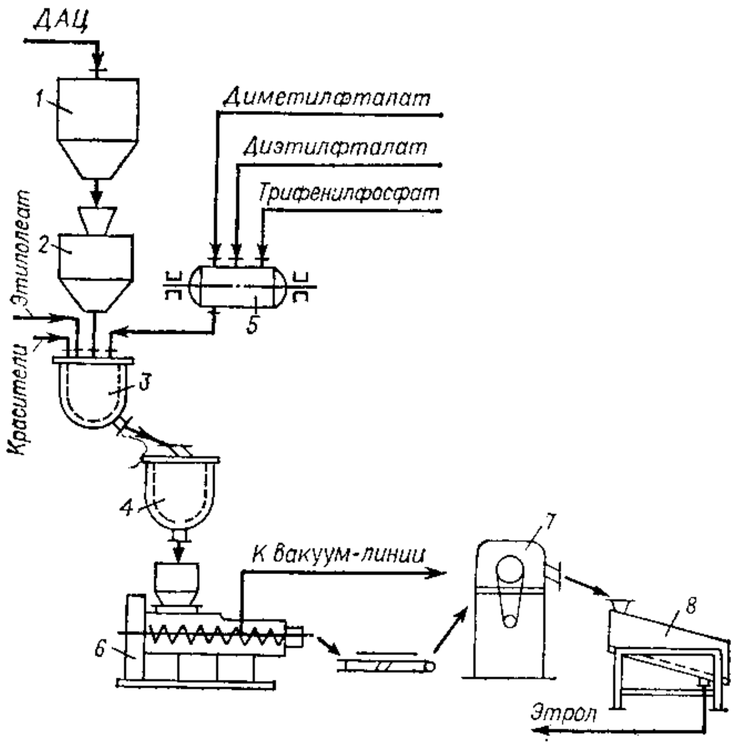


Рис. XX.7. Схема производства этрола на основе ацетатов целлюлозы:

1—загрузочный бункер; *2*—автоматические весы; *3*, *4*—двухкорпусной смеситель; *5*—емкость; *6*—экструдер; *7*—дробилка; *8*—вибрационное сито.

ДАЦ подается в загрузочный бункер *1*, а затем с помощью автоматических весов *2* — в двухкорпусной смеситель *3*, *4*. В смеситель *3* подаются также пластификаторы из смесительной емкости *5*, смазывающие вещества (например, этилолеат), красители и другие добавки. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в смеситель для получения белого этрола марки АЦЭ-52А, ч. (масс.):

Ацетат целлюлозы . . .	100	Этилолеат	0,2
Диметилфталат	25	Лимонная кислота . . .	0,01
Диэтилфталат	25	Двуокись титана	1,3
Трифенилфосфат	2	Ультрамарин	0,02

Применение двухкорпусного смесителя обеспечивает непрерывную подачу смеси в дегазационный экструдер *6*. Температура в цилиндре экструдера по зонам постепенно повышается от 145 до 180 °С, а в головке — от 200 до 210 °С. Удаление легколетучих компонентов происходит за счет разрежения, создаваемого водокольцевым вакуум-насосом.

Горячая лента из головки экструдера охлаждается воздухом, а затем подается в дробилку-гранулятор *7*, где режется на гранулы. Гранулированный этрол после просева на вибрационном сите *8* поступает на развес и упаковку в мешки.

Этролы обладают хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами (см. стр. 351), которые можно варьировать, составляя разные композиции на основе различных эфиров целлюлозы. Из этролов на основе АЦ и АБЦ методом литья под давлением и экструзией изготовляют листы, трубки, стержни, детали холодильников, велосипедов, мотоциклов, телефонные трубки, оправы для очков, бытовые и канцелярские принадлежности, детали музыкальных инструментов и др. Из этилцеллюлозного этрола литьем под давлением и прессованием получают детали для машин и тракторов (в тропическом исполнении), рукоятки, телефонные аппараты, различные галантерейные изделия.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Основное сырье, используемое для производства эфиров целлюлозы, включает легколетучие, огне- и взрывоопасные продукты, органические кислоты и их ангидриды, а также сильные минеральные кислоты. Все они вызывают необходимость тщательного соблюдения правил техники безопасности и пожарной безопасности. Ниже в качестве примера приведены пределы взрываемости в смеси с воздухом некоторых применяемых в производстве эфиров целлюлозы веществ, % (об.):

Хлористый метил . . .	7,6—19,0	Диэтиловый эфир . . .	1,7—49,0
Хлористый этил	3,8—15,4	Бензол	1,4—7,1

На всех производствах оборудование, освещение и инструменты должны быть во взрывобезопасном исполнении, исключающем любое образование искры; арматура и аппараты должны быть герметичными.

Особое внимание следует уделять процессам, протекающим при повышенных давлениях (получение простых эфиров целлюлозы), контролю за надежностью средств защиты аппаратуры и коммуникаций от опасностей, возникающих при нарушениях заданных параметров давлений.

Особую опасность не только при производстве, но и при переработке и даже при применении представляют коллоксилин и целлулоид, которые разлагаются под действием тепла с выделением большого количества токсичных газов (закиси и окиси азота, окиси углерода). Кроме того, они легко загораются даже от искры и склонны к возгоранию в присутствии минеральных кислот и при действии окислителей. При разложении целлулоида без доступа воздуха образуется взрывоопасная токсичная смесь газов. Поэтому, целлулоид необходимо предохранять от нагревания и от соприкосновения с окислителями и кислотами. Тушат этот материал большим количеством воды и пены. Отделения цехов должны быть обеспечены специальными средствами пожаротушения.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзуллина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. М., «Химия», 1976. 108 с.

Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. Изд. 3-е. М., «Химия», 1971. 615 с.

Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. Изд. 2-е. М. — Л., [Химия», 1966. 768 с.

Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е. Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. М., «Химия», 1975. Т. 1, 448 с.; т. 2, 568 с.

Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. Изд. 2-е. М., «Химия», 1976. 608 с.

Энциклопедия полимеров. М., «Советская энциклопедия». Т. 1, 1972, 1224 с.; т. 2, 1974. 1032 с.

К гл. I

Иванюков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен. М., «Химия», 1974. 272 с.

Кристаллические полиолефины. Пер. с англ. Под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дака. М., «Химия», 1970. Т. 1, 360 с.; т. 2, 472 с.

Полипропилен. Пер. со словацк. Под ред. В. И. Пилиповского и И. К. Ярцева. Л., «Химия», 1967. 316 с.

Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Изд. 2-е. Л., «Химия», 1974. 176 с.

К гл. II

Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М., «Химия», 1975. 288 с.

К гл. III

Быков А. С. Производство поливинилхлоридного линолеума. М., «Высшая школа», 1973. 224 с.

Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., «Химия», 1972. 420 с.

Получение и свойства поливинилхлорида. Под ред. Е. Н. Зильбермана. М., «Химия», 1969. 432 с.

Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., «Химия», 1975. 248 с.

К гл. IV

Фторполимеры. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнунянца и Б. А. Пономаренко. М., «Мир», 1975. 448 с.

К гл. VII

Дебский В. Полиметилметакрилат. Пер. с польск. М., «Химия», 1972. 214 с.

К гл. VIII

Сидельковская Ф. П. Химия *N*-винилпирролидона и его сополимеров. М., 1969, 100 с.

К гл. IX

Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., «Химия», 1968. 280 с.

Мулин Ю. А., Ярцев И. К. Пентапласт. Л., «Химия», 1975. 120 с.

К гл. X

Вирпша З., Бжезиньский Я. Аминопласты. М., «Химия», 1972. 344 с.

К гл. XII

Оробченко Е. В., Прянишникова Н. Ю. Фурановые смолы. Киев. Изд. техн. лит-ры, 1963. 166 с.

К гл. XIII

Вулих А. И. Ионообменный синтез. М., «Химия», 1973. 232 с.

Кожевников А. В. Электроноионообменники. Л., «Химия», 1972. 128 с.

Корольков Н. М. Теоретические основы ионообменной технологии. Рига, «Лиесма», 1968. 290 с.

Полянский Н. Г. Катализ ионитами. М., «Химия», 1973. 216 с.

Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., «Наука», 1969. 270 с.

К гл. XIV

Аскадский А. А. Физико-химия полиарилатов. М., «Химия», 1968. 216 с.

Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства. Пер. с англ. Под ред. Л. Н. Седова. М., «Химия», 1968. 256 с.

Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967. 372 с.

Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., «Наука», 1972. 692 с.

Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., «Наука», 1968. 442 с.

Морган П. У. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. Пер. с англ. М., «Химия», 1970. 448 с.

Смирнова О. В., Ерофеева С. Б. Поликарбонаты. М., «Химия», 1975. 288 с.

Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., «Химия», 1966. 332 с.

К гл. XV

Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М., «Химия», 1970. 248 с.

Кардашов Д. А. Эпоксидные клеи. М., «Химия», 1973. 192 с.

Невилл К., Ли Г. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ. Под ред. Н. В. Александрова. М., «Энергия», 1973. 416 с.

К гл. XVI

Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., «Наука», 1972. 692 с.

Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., «Наука», 1968. 442 с.

Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд. АН СССР. 1962. 523 с.

Морган П. У. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. Пер. с англ. М. — Л., «Химия», 1970. 448 с.

Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров М., «Химия». 1966. 332 с.

К гл. XVII

Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиамиды — новый класс термостойких полимеров. Л., «Наука», 1968. 211 с.

Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969. 381 с.

Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. Пер. с англ. М., «Химия», 1972. 280 с.

К гл. XVIII

Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. Пер. с англ. М., «Химия», 1968. 470 с.

К гл. XIX

Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., «Химия», 1973. 400 с.

Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., «Химия», 1975. 296 с.

К гл. XX

Целлюлоза и ее производные. Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. Пер. под ред. З. А. Роговина. М., «Мир», 1974. Т. 1, 499 с.; т. 2, 510 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

АБС-сополимеры
получение в эмульсии 52—54
применение 59, 60
свойства 57, 59, 60
Адипиновая кислота 241, 242, 280, 281
Азотсодержащие эпоксидные смолы 272
Акриламид 110, 116, 117, 119
Акрилаты 108—123
Акриловая кислота 109, 118, 231
Акрилонитрил 109, 110, 113, 119
Алифатические эпоксидные смолы 272
Алкидные смолы 116, 153
Алкилирование целлюлозы 332—334
Алкилтриэтоксисиланы 321
Алкил(арил)хлорсиланы 318, 319, 321
Аллилметакрилат 121
Аллиловый спирт 239
Аллофанатная структура 310
Амидоальдегидные смолы 139—168
Амилметакрилат 113
7-Аминогептановая кислота см. ω-Аминоэнантовая кислота
Аминопласты 115—158
11-Аминоундекановая кислота 280
n-Аминофенол 272
ω-Аминоэнантовая кислота 280
Анилин 199, 200, 272
Аниониты
конденсационного типа 226, 227
полимеризационного типа 218, 222—225
регенерация 234
селективность 235
сильноосновные 222, 223, 224, 226, 233
слабоосновные 224, 227, 233
Арилхлорсиланы 318
Асбоволокнит 188, 189, 207, 208, 326, 327
Асботекстолит 191, 196, 209, 210
Ацеталирование поливинилового спирта 99—101
Ацетаты целлюлозы 338—346
Ацетилирование целлюлозы 338—342
Ацетилкапролактам 283, 284
Ацетобутират целлюлозы 116, 346
Ацетон 212, 217
Ацетопропионатцеллюлозы 346

Бакелитовый лак 159, 192, 193
Бисмалеинимиды 304
Бисфенол А см. Дифенилолпропан
Бисфенолы 245, 246, 249
3,3-Бис(хлорметил)оксациклобутан 126, 127
Биуретовая структура 310
Бутилакрилат 115, 118
α-Бутилен 27
Бутилметакрилат 110, 113—115

Винилалкиловые эфиры 106
Винилацетат 91, 102
Винилиденфторид 85, 86
Винилиденхлорид 72
Винилметакрилат 121
Виниловой спирт 97
N-Винилпирролидон 124, 125
Винипласт см. Поливинилхлорид жесткий
Винипроз 80, 81
Винилфторид 84, 85, 86
Винилхлорид 61, 62, 63, 72
Волокнистые пресс-материалы 187—191
Волокниты 188, 207, 208, 326, 327
Вспенивающие агенты 49, 55, 198, 314

Гексаметилендиамин 264, 271, 278, 280, 281
Гексаметилендиизоцианат 307, 317
Гексаметилентетрамин см. Уротропин
Гексаметилолмеламин 146, 147
Гексафторпропилен 83, 84, 86
Гетинакс 191—193, 199, 209, 210

2-Гидроксиэтилметакрилат 110, 114, 116, 122
Гидрохинон 303, 304
Гликольформаль см. Диоксолан
Глицерин 239, 309
Глицидилакрилат 119
Глицидилметакрилат 110, 114, 116

Дакрил 120
Диалкилдиэтоксисиланы 321
Диацетат целлюлозы 341—346
Дивинилбензол 231
Диметиланилин 278
Диметилбензиламин 278
Диметилдихлорсилан 319, 329
Диметилдиэтоксисилан 319
Диметилолмочевина 142, 165
2,6-Диметилфенол 126, 128
Диокись дициклопентадиена 276
Диоксолан 126, 127, 130
Диоксидифенилметан 172, 173
4,4′-Диоксидифенил-2-пропан см. Дифенилолпропан
Дипропиленгликоль 239
Дифенилдихлорсилан 319
4,4′-Дифенилметандиизоцианат 307, 317
Дифенилолпропан 240, 245, 246, 249
Дифлон см. Поликарбонат
Дифурфурилиденацетон 214
Дициандиамид 271
Дициклопентадиен 278
Диэтиленгликоль 239, 241, 242
Диэтилентриамин 270, 271
ω-Додекалактам 280, 288
Древеснослоистые пластики 191, 196, 197, 209—211

Изобутилакрилат 119
Изобутилен 13
Изобутилметакрилат 113
Изоцианаты 309, 310
Изоцианураты 307, 308
Ингибиторы 82, 242
Инденкумароновые смолы 336
Инициаторы 41, 46, 51, 63, 64, 84, 85, 114, 116, 251, 253
Иониты 217—237
  классификация 218
  комплексообразующие 219
  конденсационного типа 225—228
  полимеризационного типа 219—225
  применение 217, 236, 237
  свойства 235, 236
  способы получения 218
Ионообменные смолы 217
Искусственная кожа 76, 77
Искусственные копалы 203

ε-Капролактам 279—284
Капролон В 284
Карбамидные олигомеры 139
Карбамидные смолы см. Амидоальдегидные смолы
Карбоксиметилцеллюлоза 269, 334, 335, 337
Карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза 337
Катализаторы
  активность 21
  анионной полимеризации 283, 288
  ацетилирования 340
  гидролиза 282
  ионные 106
  окиснохромовые 14, 15, 17
  отверждения 145, 164, 198
  поликонденсации 241, 242
  реакций изоцианатов 310
  синтеза пенополиуретанов 314
  стереоспецифические 22
  фосгенирования 245—248
  Циглера — Натта 18—23
Катиониты
  конденсационного типа 225, 226
  обменная емкость 234
  полимеризационного типа 218, 219—222
  регенерация 234
  селективность 235
  сильнокислотные 219, 221, 225, 233
  слабокислотные 219, 221, 225, 226, 233
Клеи
  амидоформальдегидные 164
  БФ 105, 203, 204
  горячего отверждения 273
  кремнийорганические 328
  метилолполиамидные 293
  полиимидные 301
  фенилоформальдегидные 202
  холодного отверждения 273
  цианакрилатные 122
  эпоксидные 273
Коллоксилин см. Нитраты целлюлозы
Композиции
  для вспенивания 314
  холодного отверждения 254
Крезол 170, 199, 200
Крезолоформальдегидные смолы 183, 192—194
Кремнийорганические полимеры 121, 158, 255, 317—329
Ксиленол 170, 199, 200

Лавсан 257
Лестничные полимеры 320
Лауриллактам см. ω-Додекалактам

Малеиновый ангидрид 106, 124, 216, 240, 241, 251, 271, 272, 278
Мелалит 156, 157

Меламин 140, 146—148
Меламиноформальдегидные смолы 116, 139, 146—148, 155—158, 164, 165, 264
Мембраны ионитовые 230, 231, 236, 237
Метакриловая кислота 110, 119, 231, 242
Метакрилонитрил 113
Метиловый спирт 102
Метилакрилат 115, 118
Метилацетат 102
Метилендимочевина 144
Метилметакрилат 13, 106, 111—113, 119, 121, 253
Метилолфенолы 172, 173
4-Метилпентен-1 27
α-Метилстирол 56
Метилтрихлорсилан 319
Метилтриэтоксисилан 319
Метилфенилдихлорсилан 329
Метилцеллюлоза 114, 334, 337
Мипора 161—163, 168
Мономер ДИФА 214
Монометилолмочевина 141, 142
Монофурфурилиденацетон 213, 214
Мочевина 140—146
Мочевиномеламиноформальдегидные смолы 159—161, 167
Мочевиноформальдегидные смолы
  в пенопластах 161—163
  в пресс-материалах 155—158, 165
  модификация 122, 153, 164, 165, 264
  отверждение 145, 146
  получение 148—154
  строение 141—144
  сухие 154

Найлон-6 см. Поликапроамид
Найлон-7 см. Полиэнантоамид
Найлон-11 см. Полиундеканамид
Найлон-12 см. Полидодеканамид
Найлон-66 см. Полигексаметиленадипамид
Найлон-610 см. Полигексаметиленсебацинамид
Ненасыщенные полиэфиры 252—255, 264
Нитраты целлюлозы 346—351
Нитрование целлюлозы 347, 348
Нитрон 117
Нитроцеллюлоза 116, 153
Новолачные смолы 173, 174, 177—182
  модификация 153, 196, 203
  получение 178—182
  применение 201, 215
  свойства 180, 201

Окись пропилена 126, 127
Окись этилена 126, 127, 130, 131, 335
Оксиэтилцеллюлоза 335—337
Октилметакрилат 113
Олигомеры
  мочевиноформальдегидные 139, 142, 148—154
  поликарбонатные 246
  силоксановые 322
  фенолоформальдегидные 171, 175
  фурфурольные 213—215
  эпоксидные 263
Органическое стекло 108, 111—113, 119, 120
Органохлорсилоксаны 323, 324
Ортокремневая кислота 318, 319
Ортоноволаки 174
Отвердители 165, 198, 270—272
Отверждение
  механизм 176, 177, 265, 266
  мочевиноформальдегидной пены 163
  ненасыщенных полиэфиров 253
  пенополиуретана 314
  фенолоформальдегидных смол 174, 176, 177, 201, 202, 203
  фурановых смол 211, 216
  эпоксидных смол 265, 266, 270, 271, 277

Параформ 141
Пенопласты
  кремнийорганические 327, 328
  мочевиноформальдегидные 161—163, 168
  фенолоформальдегидные 197—199
Пенополивинилхлорид 71, 72, 78
Пенополистирол 54, 55, 57, 58, 59
Пенополиуретан 313—316
Пенофенопласты 197—199
Пентаметиленгексамочевина 144
Пентаметилолдиамин 146, 147
Пентапласт см. Поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан
Пентаэритрит 239
Перхлорвинил 78, 79
Пиридин 278
Пиромеллитовый диангидрид 296
Пластик СНП 57, 59
Пластикат см. Поливинилхлорид мягкий
Пластификаторы 70, 75—77, 95, 104, 161, 260, 349, 351
Пленки
  лавсановые 256, 257
  полиамидные 293
  полиарилатные 259
  полиимидные 299, 300, 304
  поливинилфторидные 89
  поливинилхлоридные 68, 69
  поликарбонатные 258
  полиолефиновые 31, 32, 37

Пленки
полиэтилентерефталатные 256, 257
эфироцеллюлозные 337, 345, 346
Полиакриламид 114, 116, 117
Полиакрилаты 108—123
Полиакрилонитрил 117
Полиамидокислоты 296—298, 301
Полиамфолиты 218, 228
Полиамиды 278—294
модификация 204, 289, 292, 293
применение 206, 273, 279, 290—294
свойства 290—294
Полиамины 264
Полиарилаты 258—260
Полиаспаргинимиды 304, 305
Поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан 125, 131, 133, 135—137
Поли-α-бутилен 25, 29, 38
Полибутиленфталат 260
Поливинилалкиловые эфиры 106, 108
Поливинилацетали 93, 99—101, 104, 105
Поливинилацетат
омыление 96—99
получение 92—96
свойства и применение 102, 103
Поливинилацетатная дисперсия 90, 95, 102, 153
Поливинилацетатные пластмассы 90—105
Поливинилбутираль 100, 101, 103, 104, 105, 191, 203, 204, 208
Поливинилденфторид 85, 88—90
Поли-*N*-винилпирролидон 123, 124, 125
Поливиниловый спирт
получение 96—99
применение 114, 163, 165
свойства 102—104
Поливинилформаль 100, 104, 105, 203, 204
Поливинилформальэтилаль 100, 105
Поливинилфторид 84, 85, 88—90, 102
Поливинилхлорид
жесткий 68, 69, 73—75
мягкий 69, 70, 75, 76
получение 65, 66, 72, 73
применение 61, 73—78, 204, 206
свойства 65, 66, 73—75
Поливинилэтилаль 100
Полигексаметиленадипамид 284—287
Полигексаметиленсебацинамид 287
Полигексаметилентетраметиленгликольуретан 311, 313
Поли-2-гидроксиэтилметакрилат 122
Полидодеканамид 287—288
Полиизоцианаты 255, 307, 308
Полиимидоамиды 301, 302
Полиимидоэфиры 303, 304
Полиимиды 294—306
Поликапроамид 281—284
Поликарбонат 245—248, 256—258
Поликонденсация 142—145, 172, 173, 212, 241, 244, 285, 286, 296
в растворе 245, 246, 249, 250
межфазная 245, 246, 250, 251
Полимеризация 13, 14, 20—22, 288
в массе 10, 41—44, 61, 62, 111—113
в растворе 18, 22, 92—94, 116
суспензионная 47—50, 64
эмульсионная 47, 50—54, 64, 115, 116
Полиметиленмочевины 144, 145
Полиметиленоксид 125, 128—131, 134, 135
Полиметилметакрилат 108, 111—116, 119—121
Поли-4-метилпентен-1 25, 29, 38, 39
Полиметилфенилсилоксан 323, 324, 327
Поли-*п*-оксибензоат 261
Полиоксиметиленгликоль 141
Полиолефины 9—39
Полиолы 308, 309
Полиорганосилоксаны 322—327
Полипиромеллитимид 296—301
Полипропилен
получение 10, 22—25
применение 36—38
свойства 27, 29
Полипропиленоксид 135, 136, 309
Полистирол 39—41, 133
для вспенивания 48—49, 56
получение 41—52
применение 56—60
свойства 49, 56—60
Полисульфиды 273
Политетраметиленоксид 309
Политрафторэтилен 82—83, 87, 88, 300
Политрифторхлорэтилен 83, 84, 88 89
Полиундеканамид 288
Полиуретаны 306—317
Полифениленизофталамид 289, 290
Поли-2,6-диметилфениленоксид 125, 133, 135, 137, 138
Полиэлектролиты 123
Полиэнантоамид 288
Полиэтилен
высокого давления 9—14, 29
модифицированный 35, 36
низкого давления 18—22, 27—33
свойства и применение 28—31
среднего давления 14—18, 29
Полиэтиленадипинат 308
Полиэтиленгликоль 131, 136
Полиэтиленнафталинат 260, 261
Полиэтиленоксид 125, 131, 135, 136
Полиэтиленполиамин 264, 271, 278
Полиэтилентерефталат 243—245, 255—258, 328
Полиэфиракрилаты 238, 242—243, 252, 253
Полиэфирмалеинаты 238, 240—242, 251, 252
Полиэфиры
ненасыщенные 238, 240—243, 252—255
простые 125—138
сложные 238—261
Поролон 314, 315
Пресс-материалы 155—158, 299, 300, 305
Пресс-порошки 165, 166, 184—187, 204—206, 326, 327
Пропилен 13, 22, 27
Пропиленгликоль 239, 241, 242
Пропилметакрилат 113

Резит 176
Резитол 176
Резол 176
Резольные смолы 201—203
водоэмульсионные 184
модифицированные 196
получение 182—184
спирторастворимые 196
структура 174—177
Резорцин 170, 199, 200, 272
Резорциноформальдегидные смолы 202
Резорцинофурфурольные смолы 272

Самоотверждающиеся пластмассы 121
Себациновая кислота 241, 242, 280, 281
Синтетические иониты 217—237
Слоистые пластики 159—161, 166—168, 191—197, 208—211, 254, 255
Смола УКС 151, 152
Соль АГ 282, 283, 286, 289
Сополимеры
акриловой кислоты 116
акриламида 106, 108, 117, 122
акрилонитрила 106
бутилметакрилата 120
винилацетата 80, 102, 103, 106, 124, 125
винилиденфторида 83—85, 89, 90
винилиденхлорида 79, 80
винилхлорида 73, 79—81, 103, 124
гексафторпропилена 87, 89, 90
дивинилбензола 219—224, 228
метакриловой кислоты 114, 116
метилакрилата 80, 81, 220, 221
метилметакрилата 113, 115, 120, 121, 220, 221
пропилена 25, 29, 33, 34
стирола 45—48, 56—58, 106, 120, 219—224, 228
тетрагидрофурана 309
тетрафторэтилена 83, 87, 88
триоксана с диоксоланом 130, 131
Сополимеры
трифторхлорэтилена 89
формальдегида 128—131
этилакрилата 120
этилена 25, 29, 33—35
Сотофенопласты 199
Стабилизаторы
вязкости 286
пены 162
полиолефинов 25
суспензии 46, 50, 64, 94, 96, 104, 114, 123
Стабилизация
АБС-сополимеров 60
коллоксилина 347, 348, 349
поливинилхлорида 68, 69, 73, 74
поликарбоната 257
полиметиленоксида 129, 130
Стекловолокниты 191, 207, 208, 326, 327
Стеклопластики 167, 191, 204, 238, 255, 274, 275
Стеклотекстолит 161, 191, 195, 196, 199, 274, 275, 325, 326
Стирол 13, 41, 42, 56, 251, 253
Стиропор 48, 49

Твердый бензин 165
Текстолит 191, 193—195, 199, 209, 210
Терефталевая кислота 240, 249
Тетраметилолмочевина 146, 147
Тетрафторэтилен 82, 86
Тетраэтоксисилан 319, 329
Толуилендиизоцианат 307, 308, 317
Треххлористый титан 22, 23
Триацетат целлюлозы 339—346
Триметиламин 232
Триметилентетрамочевина 144
Триметилолмеламин 146, 147
Триметилхлорсилан 319, 329
Триметилэтоксисилан 319
Триоксан 126, 127, 130
Трифенилхлорсилан 319
Трифторхлорэтилен 83, 84, 86
Триэтиленгликоль 239, 242
Триэтилентетрамин 271
Трубы из
гетинакса 193
полиамидов 293
поливинилхлорида 37, 69
полипропилена 37
полиэтилена 32, 33, 37
фаолита 190, 191

Ударопрочный полистирол 41—45, 49, 50, 57, 59, 60
Уротропин 141, 198

Фаолит 190, 191, 207, 208
м-Фенилендиамин 271, 280, 281, 289, 301, 302, 303
Фенилон см. Полифенилензофталамид
Фенилтрихлорсилан 319
Фенол(ы) 169, 171—173, 199, 200, 251, 279
Фенолоальдегидные смолы 168—211
Фенолоанилиноформальдегидные смолы 183, 192, 202, 206
Фенолокрезолоформальдегидные смолы 192, 201
Феноломочевиноформальдегидные смолы 202
Фенолоспирты 184, 194
Фенолоформальдегидные смолы 105, 122, 159, 171—184
Фенолофурфурольные смолы 202
Фенопласты 168—211, 197—199
Фикентчера константа 65, 67
Формальдегид 126, 140, 141
Фосгенирование бисфенолов 245—247
Фреоны 198, 314
Фталевая кислота 240
Фторлоны 81
Фторопласты 81—90, 328
Фумаровая кислота 240
Фурановые смолы 209—217
Фуриловые олигомеры 216
Фурфурилиденацетоновые смолы 213—216
Фурфуриловый спирт 153, 212, 217
Фурфурол 171, 199, 200, 217
Фурфурольные смолы 211—213

Хловинит 80, 81
Хлористый метил 334, 353
Хлористый этил 332, 353

Целлулоид 349—351
Целлюлоза 330, 331
Циакрин см. Клеи цианакрилатные
Циклоалифатические эпоксидные смолы 275—277

Электроноионообменники 228—230
Эмульгаторы 50, 51, 83, 85, 94, 115
Эпихлоргидрин 262, 278
Эпоксидиановые смолы 263, 266—275
Эпоксидное число 263
Эпоксидные смолы 261—278
  в композициях 153, 164, 204, 215, 255
  модифицированные 273, 275
  отверждение 264—266
  получение 263—266
  применение 272, 275, 277
  реакционная способность 263, 264
  свойства 269—271, 277
  степень поликонденсации 270
Эпоксидный эквивалент 263
Эпоксифенолоформальдегидные смолы 208
Этилакрилат 118
2-Этилгексилакрилат 118
Этилен 10, 12, 13, 27
Этиленгликоль 239, 241, 242, 251
Этиленметакрилат 110, 113—115
Этилтриэтоксисилан 329
Этилцеллюлоза 332—334, 336
Этролы 336, 346, 351—353
Эфиры целлюлозы
  простые 332—337
  сложные 338—346
  смешанные 337, 346

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Основные сокращения 4
Введение 5

Часть первая

Пластические массы на основе полимеров, получаемых по реакциям полимеризации

Глава I. **Технология производства, свойства и применение полиолефинов** . 9

Производство полиэтилена низкой плотности в массе при высоком давлении 10
Производство полиэтилена высокой плотности в растворе при среднем давлении 14
Производство полиэтилена высокой плотности в растворе при низком давлении 18
Производство полипропилена в растворе при низком давлении 22
Окончательная обработка полиолефинов 25
Техника безопасности при производстве полиолефинов 26
Свойства и применение полиэтилена 28
Свойства и применение сополимеров этилена 33
Свойства и применение модифицированного полиэтилена 35
Свойства и применение полипропилена 36
Свойства и применение других полиолефинов 38

Глава II. **Технология производства, свойства и применение полистирольных пластмасс** 39

Производство полистирола и ударопрочного полистирола в массе . . . 41
Производство полистирола и сополимеров стирола в суспензии 45
Производство полистирола для вспенивания блочно-суспензионным методом 48
Производство ударопрочного полистирола блочно-суспензионным методом 49
Производство полистирола в эмульсии 50
Производство АБС-сополимеров в эмульсии 52
Производство пенополистирола 54
Техника безопасности при производстве полистирольных пластмасс . . . 55
Свойства и применение полистирола 56
Свойства и применение сополимеров стирола 58
Свойства и применение пенополистирола 58
Свойства и применение ударопрочного полистирола и АБС-сополимеров 59

Глава III. **Технология производства, свойства и применение пластмасс на основе хлорированных непредельных углеводородов** 60

Производство поливинилхлорида в массе 61
Производство поливинилхлорида в суспензии 63
Производство поливинилхлорида в эмульсии 66
Производство жесткого поливинилхлорида 68
Производство мягкого поливинилхлорида 69
Производство пенополивинилхлорида 71
Техника безопасности при производстве поливинилхлорида 72
Свойства и применение жесткого поливинилхлорида 73
Свойства и применение мягкого поливинилхлорида 75
Свойства и применение пенополивинилхлорида 78
Свойства и применение хлорированного поливинилхлорида 78
Свойства и применение сополимеров винилхлорида 79

Глава IV. **Технология производства, свойства и применение полимеров на основе фторированных непредельных углеводородов** 81

Производство политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена в суспензии и эмульсии 82
Производство политрифторхлорэтилена и сополимеров трифторхлорэтилена в суспензии 83
Производство поливинилфторида и сополимеров винилфторида в эмульсии 84
Производство поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида в суспензии 85
Техника безопасности при производстве фторопластов 85
Свойства и применение политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена 87
Свойства и применение политрифторхлорэтилена и сополимеров трифторхлорэтилена 88
Свойства и применение поливинилфторида, поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида 89

Глава V. **Технология производства, свойства и применение поливинилацетатных пластмасс** 90

Производство поливинилацетата в растворе 92
Производство поливинилацетата в эмульсии 94
Производство поливинилацетата в суспензии 96
Производство поливинилового спирта 96
Производство поливинилацеталей 99
Техника безопасности при производстве поливинилацетатных пластмасс 101
Свойства и применение поливинилацетата и сополимеров винилацетата 102
Свойства и применение поливинилового спирта 103
Свойства и применение поливинилацеталей 104

Глава VI. **Технология производства, свойства и применение полимеров и сополимеров простых виниловых эфиров** 105

Исходные продукты для производства полимеров и сополимеров простых виниловых эфиров 105
Производство полимеров и сополимеров простых виниловых эфиров . . 106
Техника безопасности при производстве полимеров и сополимеров простых виниловых эфиров 107
Свойства и применение полимеров и сополимеров простых виниловых эфиров 107

Глава VII. **Технология производства, свойства и применение полимеров и сополимеров на основе акриловой и метакриловой кислот и их производных** 108

Исходные продукты для производства полиакрилатов и полиметакрилатов 109
Производство листового полиметилметакрилата в массе 111

Производство полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата в суспензии 113
Производство полимеров и сополимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот в эмульсии 115
Производство полимеров и сополимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот в растворе 116
Производство полиакриламида 116
Техника безопасности при производстве акрилатов 117
Свойства и применение полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата 119
Свойства и применение других полимеров и сополимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот 121
Свойства и применение полиакриламида 122

Глава VIII. **Технология производства, свойства и применение поливинилпирролидона** 123

Производство поливинилпирролидона 124
Свойства и применение поливинилпирролидона и сополимеров винилпирролидона 124

Глава IX. **Технология производства, свойства и применение простых полиэфиров** 125

Исходные продукты для производства простых полиэфиров 126
Производство полиметиленоксида и сополимеров формальдегида . . . 128
Производство полиэтилен- и полипропиленоксида 131
Производство поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутана 131
Производство поли-2,6-диметилфениленоксида 133
Техника безопасности при производстве простых полиэфиров 133
Свойства и применение полиметиленоксида 134
Свойства и применение полиэтиленоксида и полипропиленоксида . . . 135
Свойства и применение поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутана . . . 136
Свойства и применение поли-2,6-диметилфениленоксида 137

Часть вторая

Пластические массы на основе полимеров, получаемых по реакциям поликонденсации

Глава X. **Технология производства, свойства и применение амидоальдегидных смол и пластмасс на их основе** 139

Исходные продукты для получения амидоальдегидных смол 140
Особенности взаимодействия мочевины и меламина с формальдегидом. 141
Строение и отверждение амидоформальдегидных смол 141
Производство олигомерных мочевиноформальдегидных смол 148
Производство порошкообразных пресс-материалов на основе мочевино- и меламиноформальдегидных смол 155
Производство слоистых пластиков на основе мочевиномеламиноформальдегидных смол и листовых наполнителей 159
Производство мочевиноформальдегидного пенопласта 161
Техника безопасности при производстве амидоформальдегидных смол и пластмасс на их основе 163
Применение амидоформальдегидных смол 164
Свойства и применение пресс-порошков 165
Свойства и применение слоистых пластиков 166
Свойства и применение мочевиноформальдегидного пенопласта 168

Глава XI. **Технология производства, свойства и применение фенолоальдегидных смол и пластмасс на их основе** 168

Исходные продукты для получения фенолоальдегидных смол 169
Особенности взаимодействия фенолов с альдегидами. Строение и отверждение фенолоальдегидных смол 171

Производство новолачных смол 177
Производство резольных смол периодическим методом 182
Производство пресс-порошков непрерывным методом 184
Производство пресс-материалов с волокнистым наполнителем 187
Производство пресс-материалов с листовым наполнителем 191
Производство газонаполненных фенопластов 197
Техника безопасности при производстве фенопластов 199
Свойства и применение фенолоальдегидных смол 201
Свойства и применение пресс-порошков 204
Свойства и применение пресс-материалов с волокнистым наполнителем 207
Свойства и применение пресс-материалов с листовым наполнителем . . 208

Глава XII. **Технология производства, свойства и применение фурановых смол** 211

Исходные продукты для производства фурановых смол 212
Производство смол и пластических масс на основе фурфурола 212
Производство смол и пластических масс на основе фурфурола и ацетона 213
Производство смол и пластических масс на основе фурфурилового спирта 216
Производство смол и пластических масс на основе фурфурилового спирта 217
Техника безопасности при производстве фурановых смол 217

Глава XIII. **Технология производства, свойства и применение синтетических ионитов** 217

Производство ионитов полимеризационного типа 219
Производство ионитов конденсационного типа 225
Полиамфолиты 228
Электроноионообменники 228
Ионитовые мембраны 230
Техника безопасности при производстве ионитов 231
Свойства ионитов 232
Применение ионитов 236

Глава XIV. **Технология производства, свойства и применение сложных полиэфиров** 238

Исходные продукты для получения сложных полиэфиров 239
Производство ненасыщенных полиэфиров 240
Производство полиэтилентерефталата 243
Производство поликарбоната 245
Производство полиарилатов 249
Техника безопасности при производстве полиэфиров 251
Свойства и применение ненасыщенных полиэфиров 252
Свойства и применение полиэтилентерефталата 255
Свойства и применение поликарбоната 257
Свойства и применение полиарилатов 258
Новые сложные полиэфиры 260

Глава XV. **Технология производства, свойства и применение эпоксидных смол** 261

Исходные продукты для получения эпоксидных смол 262
Особенности получения и отверждения эпоксидных смол 263
Производство эпоксидиановых смол 266
Свойства и применение эпоксидиановых смол 269
Производство, свойства и применение циклоалифатических эпоксидных смол 275
Техника безопасности при производстве и применении эпоксидных смол 277

Глава XVI. **Технология производства, свойства и применение полиамидов** . 278

Исходные продукты для получения полиамидов 279
Производство поликапроамида 281
Производство полигексаметиленадипамида 284
Производство других алифатических полиамидов 287
Производство полифениленизофталамида 288
Техника безопасности при производстве полиамидов 290
Свойства и применение полиамидов 290

Глава XVII. **Технология производства, свойства и применение полиимидов** . 294

Производство полипиромеллитимида 296
Свойства и применение полипиромеллитимида 298
Производство, свойства и применение полиимидоамидов 301
Производство, свойства и применение полиимидоэфиров 303
Производство, свойства и применение полиаспартинимидов 304
Техника безопасности при производстве и применении полиимидов . . 306

Глава XVIII. **Технология производства, свойства и применение полиуретанов** 306

Исходные продукты для получения полиуретанов 307
Особенности получения и отверждения полиуретанов 309
Производство, свойства и применение полиуретанов 311
Производство, свойства и применение пенополиуретанов 313
Техника безопасности при производстве и применении полиуретанов . . 316

Глава XIX. **Технология производства, свойства и применение кремнийорганических полимеров** 317

Исходные продукты для получения кремнийорганических полимеров . . 318
Особенности получения и отверждения кремнийорганических полимеров 319
Производство полиорганосилоксанов с разветвленными и циклолинейными цепями молекул 323
Свойства и применение полиорганосилоксанов 324
Техника безопасности при производстве и применении кремнийорганических полимеров 328

Часть третья

Пластические массы на основе химически модифицированного природного полимера — целлюлозы

Глава XX. **Технология производства, свойства и применение простых и сложных эфиров целлюлозы** 330

Целлюлоза как сырье для производства простых и сложных эфиров . . 330
Производство простых эфиров целлюлозы 332
Свойства и применение простых эфиров целлюлозы 336
Производство ацетатов целлюлозы 338
Свойства и применение ацетатов и смешанных эфиров целлюлозы . . . 345
Производство, свойства и применение нитрата целлюлозы — коллоксилина 346
Производство, свойства и применение целлулоида 349
Производство, свойства и применение этролов 351
Техника безопасности при производстве простых и сложных эфиров целлюлозы 353

Рекомендуемая литература 354

Предметный указатель 357

Анатолий Федорович Николаев

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Редактор А. Е. Пинчук
Техн. редактор З. Е. Маркова
Корректор Г. П. Батрикова
Переплет художника Л. А. Яценко

ИБ № 37

М-12214. Сдано в наб. 29.12.76, Подп. к печ. 18.04.77. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 2. Усл. печ. л. 23,0. Уч.-изд. л. 27,10. Тираж 15 600 экз. Зак. 428. Изд. № 640. Цена 1 р. 21 к.

Издательство „Химия" Ленинградское отделение.
191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2
имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29