

*В. А. Воробьев, Р. А. Андрианов*

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ

Допущено  
Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебника для студентов  
высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности  
«Производство строительных изделий  
и конструкций»



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1980

ББК 35  
В75  
УДК 66.0

Рецензенты:

кафедра пластических масс Казанского инженерно-  
строительного института (зав. кафедрой — проф.,  
д-р техн. наук В. А. Воскресенский)

**Воробьев В. А., Андрианов Р. А.**  
В75 **Технология полимеров: Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. — М.: Высш. школа, 1980. — 303 с., ил.**

В пер.: 1 р.

В учебнике освещаются вопросы технологии полимеров, дается описание промышленных способов производства полимеров, свойств и области применения их в промышленности полимерных строительных материалов.

Второе издание (первое вышло в 1971 г.) дополнено описанием технологии и свойств новых видов полимеров. Большое внимание уделено вопросам охраны труда.

Предназначается для студентов вузов специальности «Производство строительных изделий и конструкций».

В 30209—235 106—80 3203000000  
001(01)—80

6117  
ББК 35

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Бурное развитие производства пластических масс привело к возникновению большого числа разнообразных полимерных материалов и способов их получения. Это обусловило необходимость создания учебника, отражающего современное состояние технологии полимеров.

Учебник написан по программе курса «Технология полимеров» для высших учебных заведений специальности 1207 «Производство строительных изделий и конструкций» (специализация «Производство строительных изделий на основе полимеров»).

Данный учебник является вторым переработанным и дополненным изданием. При написании авторы поставили задачу описать в доступной форме принципы получения, свойства и области применения наиболее распространенных синтетических и природных модифицированных полимеров, используемых в производстве строительных изделий и конструкций. Учебник состоит из трех разделов: первого, в котором описывается технология полимеров, получаемых цепной полимеризацией; второго — технологии полимеров, получаемых поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией; третьего — технологии модифицированных природных полимеров.

Учебник предназначен для студентов строительно-технологических факультетов высших учебных заведений и может быть использован инженерно-техническими работниками и аспирантами, работающими в области получения и исследования свойств полимерных строительных изделий и конструкций.

Раздел I учебника написан заслуженным деятелем науки и техники РСФСР, проф., д-ром техн. наук В. А. Воробьевым, разделы II и III — доц., канд. техн. наук Р. А. Андриановым.

Авторы выражают большую признательность коллективу кафедры пластических масс Казанского инженерно-строительного института (зав. кафедрой проф., д-р. техн. наук В. А. Воскресенский) за критические замечания и ценные советы, сделанные при рецензировании книги.

Все замечания и пожелания просим направлять в издательство «Высшая школа».

*Авторы*

# ВВЕДЕНИЕ

## 1. Общие сведения

**Полимерами** называют высокомолекулярные вещества, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся элементарных звеньев одинаковой структуры. Эти элементарные звенья соединены между собой ковалентными связями в длинные цепи различного строения (линейные, разветвленные) или же образуют жесткие и пластичные пространственные решетки. Молекулы полимерных соединений, состоящие из очень большого числа элементарных звеньев, называют макромолекулами.

Полимеры весьма разнообразны по своему составу, методам получения и свойствам. Это обстоятельство и предопределило быстрое внедрение их в различные области техники, в том числе в строительную, где они нашли широкое применение. В строительной технике полимеры без наполнителей и других добавок применяют сравнительно редко ввиду хрупкости, недостаточной прочности и высокой их стоимости. В строительстве полимеры используют главным образом в виде пластмасс, полимерных материалов и изделий и конструкций из них.

**Пластическими материалами** в широком понимании этого термина называют большую группу материалов, которые в период их переработки в изделия обладают пластическими свойствами, но в обычных условиях представляют собой твердые или упругие вещества.

Большинство известных полимеров (природных и синтетических) содержат углерод и являются органическими веществами. Полимер служит основой любой пластмассы, за исключением пластмасс на основе битумов и дегтей. Поэтому пластмассы на основе таких полимеров носят название органических пластмасс или, точнее, пластмасс на основе органических или элементоорганических полимеров.

Влияние полимеров на свойства пластмасс, в которые они входят, чрезвычайно велико. Поэтому в названии пластмасс обычно имеется наименование того полимера, на основе которого данная пластмасса приготовлена, например феноло-формальдегидные пластмассы, поливинилхлоридные и т. д. Помимо полимеров в пластмассы входят другие весьма важные вещества: пластификаторы, наполнители, стабилизаторы, антиоксиданты и некоторые другие вещества под общим названием технологических добавок. Для придания пластическим массам того или иного цвета в них вводят минеральные или органические пигменты и красители. Таким образом, пластические массы в большинстве случаев представляют собой достаточно сложную смесь различных веществ, главнейшими



из которых являются полимеры, получаемые методом полимеризации, поликонденсации или модификации.

В зависимости от основных методов получения полимеров их можно разделить на полимеризационные, поликонденсационные и модифицированные. Последние получают из природных полимеров методом их модификации, т. е. изменением их первоначальных свойств в нужном направлении. Первые две группы полимеров (поликонденсационные и полимеризационные) являются синтетическими полимерами, так как они получены методами поликонденсации или полимеризации мономеров, которые, в свою очередь, синтезируются из простейших веществ — природных и нефтяных газов, углекислоты, азота, водорода, аммиака и многих других недефицитных исходных веществ. Поэтому синтетические полимеры имеют практически неограниченную сырьевую базу и в настоящее время являются основой большинства пластмасс, применяемых в технике, в том числе и в строительной. Полимеры, полученные модификацией природных полимеров — целлюлозы, животных белков, природных каучуков, в настоящее время находят сравнительно ограниченное применение, особенно в строительной технике в силу их меньшей атмосферостойкости и водостойкости.

Начавшееся в XX в. производство синтетических полимеров уже не на основе существующих сложных природных полимеров (целлюлозы, белков и каучука), а на основе веществ, заново полученных реакциями синтеза из сравнительно простых по химическому составу веществ, получило в наше время широкое применение.

Для развития синтеза новых органических высокомолекулярных веществ громадное значение имеют работы творца теории строения органических веществ великого русского химика Александра Михайловича Бутлерова (1828—1886) и многих других выдающихся русских ученых. Особое значение для синтеза полимеров имеет осуществленный А. М. Бутлеровым синтез изобутилена и последующего исследования его полимеризации. В настоящее время изобутилен очень широко применяют как исходное сырье для производства полиизобутилена — полимера, используемого в технологии некоторых кровельных и герметизирующих строительных материалов. А. М. Бутлерову принадлежит также открытие основных полимеров формальдегида, являющегося основой и компонентом многих полимеров.

В развитии химии и промышленности полимеров важнейшую роль сыграла реакция М. Г. Кучерова (1881) — реакция гидратации ацетиленов и получения уксусного альдегида — исходного вещества для производства полимеров. Она явилась основой промышленного синтеза сложных и простых виниловых эфиров, применяемых для получения ряда современных полимеров, в том числе и широко используемого в строительной технике поливинилхлоридного пластика.

Большое значение имеют научные работы А. Е. Фаворского (1860—1945), установившего механизм изомерных превращений непредельных соединений. Им же разработаны реакции, ведущие к

получению простых виниловых эфиров и соответствующих полимеров.

Русская наука внесла большой вклад в развитие процессов полимеризации работами В. В. Солонина (1862—1934), впервые осуществившего реакцию сополимеризации.

Неоценимы и труды С. В. Лебедева (1874—1934), который в 1908 г. сделал сообщение о способности дивинила к полимеризации и о получении каучукоподобных веществ. Он обогатил русскую химическую науку широко известными работами по синтезу и полимеризации диеновых соединений, которые и привели его к получению синтетического каучука. Основные положения установленных С. В. Лебедевым закономерностей известны как «правила полимеризации диеновых соединений С. В. Лебедева». Они имеют важнейшее значение для выбора основных условий полимеризации и соответствующей структуры исходного мономера.

Работы С. В. Лебедева имеют большое значение также и для теории и техники полимеризации этиленовых соединений, а следовательно, и для промышленности полимеров.

В 1910 г. С. В. Лебедев получил впервые в мире образец синтетического дивинилового (бутадиенового) каучука. Работа (1913) С. В. Лебедева «Исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов» явилась научной основой для промышленного синтеза каучука. С 1914 г. С. В. Лебедев приступил к исследованию полимеризации ацетиленовых и этиленовых углеводородов. Им была детально изучена полимеризация изобутилена и деполлимеризация его полимеров в присутствии флоридина и впервые показано благоприятное влияние низких температур на процесс получения высокомолекулярных продуктов. Эти исследования, опубликованные в 1935 г. после смерти С. В. Лебедева, легли в основу современных промышленных методов получения бутилкаучука и полиизобутиленов. В 1931 г. на опытном заводе в Ленинграде был получен первый блок синтетического каучука массой 260 кг, а в 1932 г. в Советском Союзе была создана впервые в мире промышленность синтетического каучука, в основу которой был положен способ, разработанный С. В. Лебедевым и его школой.

Первыми синтетическими пластмассами, нашедшими промышленное применение, были фенопласты. Еще в 1872 г. А. Байер заметил, что при взаимодействии фенола с альдегидами образуются смолообразные продукты. Это наблюдение не привело к каким-либо результатам, имевшим тогда практическую ценность, так как осмоление продуктов реакции в то время рассматривалось лишь как помеха в синтезе органических низкомолекулярных веществ. Потребность промышленности того времени в новых материалах и синтетических полимерах была невелика, и природные смолы (канифоль, сандалак, копал, янтарь и др.) полностью удовлетворяли нужды промышленности.

В 1902 г. в полужаводских условиях путем конденсации фенола с формальдегидом был получен первый синтетический полимер — лаккаин.

В период с 1907 по 1914 г. в России под руководством проф. Г. С. Петрова налаживается промышленное производство синтетических твердых полимеров на основе феноло-альдегидной конденсации.

С 20-х годов текущего столетия в промышленности стали применять мочевино-формальдегидные и другие полимеры. Начиная с 30-х годов большое значение приобрели полимеры, полученные методом полимеризации (полистирол, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиметилметакрилат и др.). 40-е годы характеризуются весьма бурным развитием промышленности полимеров всех видов. Важное значение получили и новые виды поликонденсационных полимеров: кремнийорганические, полиамидные, полиуретановые.

Громадное значение для технологии полимеров сыграли работы советских ученых — Н. Н. Семенова, С. С. Медведева, В. Л. Каргина, Е. В. Коршаа и др.

Из иностранных ученых следует отметить В. Карозерса и немецкого химика-органика Г. Штаудингера, которые провели ряд исследований по разработке теоретических основ промышленного получения полимеризационных полимеров (поливинилацетата и полистирола).

В 1940 г. начинается производство при давлении до 250 МПа полиэтилена — одного из наиболее распространенных в настоящее время полимеров. В 1955 г. К. Циглером был разработан метод полимеризации этилена и при низком давлении, который в настоящее время получил весьма широкое распространение.

В СССР развитие промышленности полимерных материалов началось после решения майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС «Об ускорении развития химической промышленности и особенно производства синтетических материалов и изделий из них для удовлетворения потребности населения и нужд народного хозяйства». Принятое майским (1958 г.) Пленумом ЦК КПСС решение было конкретизировано на декабрьском (1963 г.) Пленуме ЦК КПСС. Объем производства пластмасс и полимеров увеличился с 237 тыс. т. (1958) до 801 тыс. т. (1965). В 1975 г. было выпущено 2,84 млн. т пластмасс и полимеров, из них в строительстве было использовано 239 тыс. т. В соответствии с решениями XXV съезда КПСС в десятой пятилетке предусматривается увеличить рост выпуска полимеров и пластмасс в 1,9—2,1 раза, что составит 5,74 млн. т, повысить их качество и срок службы. Объем применения пластмасс в строительстве составит 577 тыс. т.

Выдающиеся работы в области технологии полимеров проведены И. П. Лосевым, Г. С. Петровым и К. А. Андриановым, на основе которых получили промышленное значение многие, в том числе кремнийорганические, полимеры.

Промышленность пластмасс всегда опиралась на новейшие достижения и открытия русских, советских и иностранных химиков. Без успехов в развитии органической химии рост промышленности полимеров был бы немислим.

## 2. Сырьевая база для производства полимеров

Развитие промышленности полимеров требует очень большого количества дешевых и распространенных видов сырья. Это важное требование может быть полностью удовлетворено, так как наша страна располагает огромными ресурсами природных газов, отходящих газов нефтеперерабатывающих заводов, а также большими запасами сланцев и каменного угля, продукты переработки которого широко используются для производства полимеров.

Еще 25 лет назад основным видом органической технологии являлись продукты углепереработки (продукты коксования и газификации каменного угля).

В настоящее время основным исходным сырьем являются углеводороды нефтяного происхождения. Углеводородные газы, долгое время служившие лишь топливом, сжигавшимся в топках паровых котлов, теперь считаются самыми лучшими и дешевыми видами сырья для быстро растущих нефтехимических производств. Более 80% алифатических соединений производится современной мировой промышленностью синтезом из продуктов нефтяного происхождения. Особенно высоко потребление этого вида сырья в производстве полупродуктов для получения синтетических полимеров, каучуков, пластических масс. Нефтяные продукты приобретают также все более важное значение и в обеспечении сырьем производства соединений ароматического ряда, которые получались ранее только из продуктов коксового производства. В настоящее время около 75% мирового производства толуола, ксилола и бензола, синтетического фенола получают также из нефтяных продуктов.

Широкое использование нефтяного сырья для быстро растущей промышленности полимеров привело к возникновению новой, крупной отрасли промышленности — нефтехимической, экономическое значение которой все возрастает.

Углеводородные газы различных источников, главнейшими из которых являются природные и попутные нефтяные газы, а также газы нефтепереработки, служащие в настоящее время основным нефтехимическим сырьем для производства полимеров, относятся к различным гомологическим рядам: а) *парафинов* — метан, этан, пропан, бутан и пентан; углеводороды этой группы встречаются в природном и попутном нефтяном газе, а также образуются при термических и каталитических процессах переработки нефти, угля и других горючих ископаемых; б) *олефинов* — этилен, пропилен, бутилен, образующиеся при термических и каталитических процессах переработки нефти, а также при пиролизе и дегидрировании углеводородных газов группы парафинов; в) *диолефинов* — главными представителями этого ряда, имеющими большое практическое значение, являются бутадиен и изопрен; наиболее экономично получение их при дегидрировании углеводородов группы а и б; г) *ацетилена* — получают крекингом или пиролизом углеводородов парафинового ряда.

Рассмотрим основные источники углеводородного сырья для производства полимеров.

**Природные газы.** Газы, добываемые из газовых залежей, называют природными. Они находятся в толще осадочных пород земной коры. Большинство природных газов в основном состоит из метана (85—98%) и небольшого количества других газов — этана, пропана, бутана, азота, углекислоты и сероводорода. Эти месторождения эксплуатируются с помощью буровых скважин. Начало крупного развития промышленности природного газа в Советском Союзе относится к 1942—1943 гг., когда разведочными работами были открыты газовые месторождения в Саратовской области. Особенно быстро развивается добыча природного газа в послевоенные годы. Постоянный рост масштабов добычи природного газа в стране позволяет создать практически неограниченную сырьевую базу для широкого развития многих химических производств, в том числе полимеров за счет переработки основных компонентов природного газа. Так, хлорированием метана получают хлористый метил  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и хлористый метилен  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Хлористый метил используют для различных синтезов, в том числе для производства метилцеллюлозы. Значительное количество его идет на производство кремнийорганических веществ — метилхлорсиланов, из которых получают кремнийорганические полимеры, находящие широкое применение в строительной технике и других областях народного хозяйства.

Окислением метана может быть получен формальдегид — главнейшее сырье для получения различных формальдегидных полимеров, достаточно широко применяемых в строительной технике и других отраслях. Большой экономический интерес представляет крекинг метана для получения ацетиленов. Ацетилен наряду с этиленом, пропиленом, бутиленом является ведущим видом исходного сырья, на котором базируется значительная часть современной химии полимеров (поливинилхлорид, хлоропрен), имеющих ведущее значение для строительной техники. Следует отметить, что ацетилен до последнего времени производился из карбида кальция. Этот процесс очень громоздок, с большим расходом электроэнергии, высокими капиталовложениями и эксплуатационными расходами. Вот почему получение ацетиленов из углеводородного сырья при наличии дешевой и доступной сырьевой базы и комплексном использовании побочных продуктов процесса может быть организовано весьма эффективно и экономически, и технически.

Большой практический интерес представляет получение ацетиленов путем термического разложения углеводородов более тяжелых, чем метан, — пропана, бутана и др. Одновременно с ацетиленом в больших количествах получают этилен — ценное исходное сырье для производства этилового спирта и полиэтилена, широко используемых в производстве синтетических каучуков и других полимеров. Весьма существенно и то обстоятельство, что производство ацетиленов из углеводородного сырья поддается автоматизации.

**Попутные нефтяные газы** добывают из земных недр одновременно с нефтью. Эти газы в недрах земли находятся частично растворен-

ными в нефти, а частично в свободном состоянии при весьма высоком давлении (до 25 МПа). Поднимаясь на поверхность, нефть выделяет попутные газы. Масштабы добычи этих газов находятся в прямой зависимости от количества добытой нефти.

Нефтяные попутные газы по составу в различных месторождениях сильно отличаются друг от друга. Даже их плотность колеблется от 0,8 до 1,5 г/см<sup>3</sup>. Они содержат в своем составе метан — 40—70%, этан — 7—20%, пропан — 5—20%, бутан — 2—20% и пентан — 0—20%. Иногда в их составе имеется сероводород — около 1%, углекислый газ — около 0,1%, азот и другие инертные газы — до 10%. Попутные газы в районе Азербайджанской, Туркменской и Украинской ССР и некоторых других республиках характеризуются относительно низким содержанием высших углеводородов метанового ряда: этана, пропана, бутана, пентана. Они подвергаются переработке, аналогичной для природных газов. Попутные газы в других районах, например втором Баку (Башкирия), содержат большой процент высших углеводородов и могут служить источником пентана, бутана, пропана и этана, используемых для получения различных синтетических полимеров.

Выделение из попутного газа бензина и отдельных углеводородных фракций осуществляется различными методами на газобензиновых заводах. Наиболее распространен у нас метод разделения попутного газа посредством масляной абсорбции, т. е. поглощения газа маслом. Из попутных газов получают путем последующего синтеза и полимеризации полиизобутилен, бутилкаучук, полиэтилен, полипропилен и др.

**Газы нефтепереработки** наряду с природными и попутными газами являются ценным источником углеводородов, образуются они в качестве побочного продукта при термической и каталитической переработке нефтяного сырья. Необходимость обеспечения привела к тому, что в настоящее время кроме физических методов переработки нефти прямой перегонкой все шире внедряется ее химическая переработка с применением различных видов термического крекинга и пиролиза. При такой переработке нефти и нефтепродуктов происходят их различные химические превращения: расщепление больших молекул, взаимодействие осколков этих молекул между собой и с другими молекулами, изомеризация и полимеризация части продуктов расщепления.

Крекинг производится при температуре 500°C и выше без катализаторов или с применением их для ускорения процесса или изменения его направления. В последнем случае процесс называется каталитическим крекингом.

Процесс пиролиза является разновидностью крекинга и проводится при температуре свыше 700°C. С повышением температуры пиролиза до 900—1000°C возрастает количество образующихся олефинов, являющихся, как показано выше, наиболее ценным сырьем для химической переработки. Состав и выход газа зависит от типа применяемого процесса переработки нефти или ее продуктов. Так,

выход газообразных продуктов при жидкофазном крекинге составляет 6—10% от исходного сырья, при парофазном крекинге — 30—33%, при каталитическом крекинге — около 15%, а при пиролизе — около 50%.

Завод по переработке нефти мощностью 6 млн. т в год может обеспечить получение 350—550 тыс. т газа, или 9% на переработанную нефть с выходом приблизительно 2% непредельных углеводородов (этилена, пропилена и бутилена), 5% предельных углеводородов (этана, пропана, изобутана и пентана) и 1,5—2% ароматических углеводородов.

В целях дальнейшей химической утилизации смеси газообразных углеводородов, образующихся при переработке нефтяного сырья, они подвергаются разделению различными методами, чаще всего методом глубокого охлаждения; при этом газы нефтепереработки разделяются на три фракции, а именно: на сухой газ, пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции. При химической переработке из сухого газа извлекают этилен, этан и пропан. Пропан-пропиленовая фракция, которая на нефтяных заводах подвергается переработке на установках полимеризации для получения бензина, также может быть подвергнута пиролизу для получения этилена и пропилена. Бутан-бутиленовая фракция обычно направляется на установку алкилирования для производства высокооктановых добавок к жидкому моторному топливу. В небольших количествах эта фракция подвергается полимеризации для получения полиизобутилена. Отработанная бутан-бутиленовая фракция может быть подвергнута дегидрированию для получения бутадиена.

Важнейшим сырьем для производства полимеров являются также ароматические углеводороды — бензол, толуол и ксилол, источниками получения которых также может явиться нефтепереработка и особенно сланцевое сырье. На базе бензола и ксилола получают капролактан, полистирол, феноло-формальдегидные полимеры, которые находят широкое применение в производстве пластмасс.

Важнейшим путем увеличения ресурсов ароматических веществ является процесс пиролиза нефтяных продуктов, в том числе тяжелых нефтяных остатков.

**Продукты углепереработки.** Углеводороды могут быть также получены при термической переработке углей. При коксовании каменных углей попутно получают кроме кокса каменноугольный деготь, коксовый газ, аммиак, сернистые соединения.

Каменноугольный деготь по химическому составу представляет собой сложную смесь, содержащую до 400 различных веществ. Однако далеко не все из этих веществ используются в практике. В основном находят применение бензол и его гомологи, нафталин, антрацен, кумарон-инденные полимеры и фракция каменноугольного дегтя, известная под названием «сырые бензолы». Последняя является источником получения бензола, толуола, ксилолов и других химических продуктов.

Коксохимическая промышленность является весьма мощным источником получения бензола. Большой интерес как источник по-

лучения ряда химических веществ для синтеза полимеров представляет коксовый газ, содержащий водород, этилен и др.

Значительное количество сырья для производства полимеров может быть получено при переработке других видов твердого топлива, как например, торфа, древесных и растительных материалов и их отходов. Поэтому мы располагаем огромными сырьевыми возможностями для развития мощной промышленности полимеров. При этом главным видом сырья должны быть углеводороды различных источников и, в первую очередь, нефтяного происхождения, для которых характерны наиболее высокие технико-экономические показатели.

Высокие темпы развития химической и нефтехимической промышленности позволяют резко увеличить выпуск химических товаров и увеличить использование нефтяного и газового сырья для производства синтетических продуктов. Развитие промышленности полимеров позволит максимально широко внедрить их в строительную технику с соблюдением необходимого срока службы, надежности, снижения массы строительных конструкций и улучшения отделки фасадов и интерьеров жилых, общественных и промышленных зданий.

### 3. Классификация полимеров

Очень большое разнообразие полимеров привело к необходимости их классификации, в основу которой положены характерные свойства и состав полимеров. Однако универсальной системы классификации пока нет.

По составу основной цепи макромолекул полимеров их можно разделить на три группы: **карбоцепные полимеры**, макромолекулярные цепи которых состоят только из углеродных атомов — полиэтилена, полипропилена, полиизобутилена и др.; **гетероцепные полимеры**, в макромолекулярных цепях которых, кроме атомов углерода, содержатся атомы кислорода, серы, азота, фосфора; к этой группе полимеров относят целлюлозу, белки, полиэферы, полиуретаны, эпоксидные полимеры; **элементоорганические полимеры**, которые в основных цепях макромолекул содержат атомы кремния, алюминия, титана, никеля и других элементов, не входящих в состав природных органических соединений.

Следует классифицировать полимеры также по структуре их макромолекул. Макромолекулы полимеров могут иметь **линейную, разветвленную и пространственную** структуру. Макромолекулы линейной структуры представляют собой совокупность мономеров, соединенных ковалентными связями в длинные цепи. Если в основной цепи макромолекулы возникают боковые ответвления — более короткие, чем основная цепь, но состоящие из повторяющихся мономерных звеньев, то такие структуры называют разветвленными (полимеры акриловой и метакриловой кислот, поливинилхлорида и др.). Возникновение боковых ответвлений цепи объясняется появлением свободных валентностей. Как правило, с повышением тем-



пературы полимеризации разветвленность макромолекулярных цепей увеличивается.

Иногда боковые ответвления в макромолекулах расположены редко, имеют большую длину и состоят из звеньев, одинаковых со звеньями основной цепи. Такие полимеры называют **привитыми полимерами**. Прививка производится к готовому полимеру, часто существенно отличающемуся по характеру звеньев. Если же ответвления состоят из звеньев, отличающихся по составу или строению от звеньев основной цепи, то такие полимеры называют **привитыми сополимерами**.

Цепи макромолекул в пространственных полимерах связаны между собой силами основных валентностей с помощью поперечных мостиков, образованных атомами или группами атомов. Даже при редком расположении полимерных связей эти полимеры не способны растворяться в органических растворителях, но набухают в них. Значительно меньше и пластичность таких полимеров при повышенной температуре по сравнению с пластичностью линейных полимеров. Эти полимеры носят название **сетчатых полимеров** в отличие от **трехмерных полимеров** с частым расположением большого количества поперечных мостиков. Различие между сетчатыми и трехмерными полимерами в основном сводится к плотности сшивок.

По методам получения полимеры в основном делятся на два вида: полимеризационные и поликонденсационные.

**Полимеризационные полимеры** получают реакцией полимеризации, происходящей в результате раскрытия кратных связей в ненасыщенных низкомолекулярных веществах или разрушения неустойчивых циклов и соединения их в длинные цепи. В процессе полимеризации не выделяется побочных продуктов, поэтому состав образующихся полимеров соответствует составу исходного полимера. Реакцией полимеризации получают полимеры, имеющие широкое применение в технологии полимерных строительных материалов: полиэтилен, поливинилхлорид, полиизобутилен, полистирол, полиакрилаты и некоторые другие.

**Поликонденсационные полимеры** получают реакцией поликонденсации, сопровождающейся выделением побочных низкомолекулярных веществ, помимо образования основного полимера. В силу этого состав образовавшегося полимера отличается от состава исходных мономеров. В реакции поликонденсации могут принимать участие только вещества, содержащие функциональные группы. К поликонденсационным относятся из широко применяемых в строительной технике следующие полимеры: феноло-альдегидные, мочевино-формальдегидные, полиэфирные, полиуретановые, кремнийорганические, эпоксидные и др.

Наконец, полимеры делятся на две группы по своему отношению к нагреванию — термопластичные и термореактивные.

К **термопластичным полимерам** относятся полимеры линейной или родственной структуры, свойства которых обратимо изменяются при многократном нагревании и охлаждении. Такие полимеры размягчаются при повышении температуры и вновь затвердевают при

понижении температуры. К этому типу полимеров относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и др.

**Термореактивные полимеры** не могут переходить в пластическое состояние при повышенной температуре. Эти полимеры имеют пространственную структуру и образование их происходит с последовательным увеличением молекулярной массы полимера. В процессе окончательного образования термостабильного полимера уменьшается его способность переходить в пластическое состояние, растворяться или набухать в каком-либо растворителе. Полимеры, образующиеся на этих промежуточных стадиях, называются термореактивными (феноло-альдегидные, карбамидные, полиэфирные, эпоксидные и др.). Эти полимеры идут для производства методом горячего формования и прессования строительных материалов.

В строительстве для изготовления полимерных строительных материалов полимеры без наполнителей и других добавок используются в ограниченном количестве (изготовление полиэтиленовых пленок, органических стекол и др.). В подавляющем большинстве случаев при изготовлении строительных материалов применяют пластические массы (пластмассы) на основе синтетических полимеров. Синтетические полимеры являются основой пластмасс, в которых полимер выполняет роль вяжущего вещества. Индивидуальные свойства полимеров весьма сильно сказываются на свойствах пластмасс и определяют их свойства, а следовательно, и возможность их использования в строительной технике.

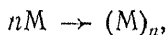
## РАЗДЕЛ I

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЦЕПНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

### ГЛАВА I

#### ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ЦЕПНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимеризацией называют реакцию соединения молекул мономера, протекающую за счет раскрытия кратных связей и не сопровождающуюся выделением побочных продуктов. Схему реакции полимеризации в общем виде можно представить уравнением



где  $M$  — молекула мономера;  $(M)_n$  — макромолекула, состоящая из  $n$  мономерных звеньев;  $n$  — степень полимеризации.

Молекулы мономера, включенные в состав макромолекул, в результате раскрытия двойных связей становятся ее мономерными звеньями. Элементарный состав макромолекул (без учета концевых групп) не отличается от состава мономера.

Полимеризация характерна для соединений с кратными связями, число и характер которых в молекуле мономера могут быть различными. Полимеризация всегда сопровождается понижением степени насыщенности реагирующих веществ, уменьшением общего числа молекул и увеличением их средней молекулярной массы. Возможна также полимеризация насыщенных соединений циклического строения, содержащих в цикле гетероатом. В этих случаях при полимеризации происходит размыкание цикла и образование гетероцепного линейного полимера.

Процесс полимеризации состоит из ряда элементарных реакций: образования активного центра, роста и передачи цепи и обрыва цепи. Эти реакции могут осуществляться разными способами, но во всех случаях наблюдается следующая принципиальная схема процесса:

- 1) образование активного центра  $M \rightarrow M^{\cdot}$ ;
- 2) рост и передача цепи  $M^{\cdot} + M_1 \rightarrow M^{\cdot}_2 + M_1 \rightarrow M^{\cdot}_3 + \dots + M_1 \rightarrow \dots \rightarrow M^{\cdot}_n$ ;
- 3) обрыв цепи  $M^{\cdot}_n \rightarrow P_n$ ,

где  $M$  — молекула мономера;  $M^{\cdot}$  — активный центр;  $M^{\cdot}_1, M^{\cdot}_2, M^{\cdot}_3, \dots, M^{\cdot}_n$  — растущий радикал;  $P_n$  — молекула полимера.

Механизм полимеризации определяется химической природой растущих радикалов, являющихся промежуточными продуктами полимеризации. Если эти частицы достаточно стабильны и характеризуются значительной продолжительностью жизни, полимеризацию называют ступенчатой. Если же промежуточные продукты не-

стабильны — коротко живущие частицы, то полимеризацию называют **цепной**.

Молекулярная масса или конечная степень полимеризации макромолекулы, образующейся в результате цепной полимеризации, нарастает почти мгновенно.

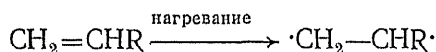
В полимеризации могут одновременно участвовать два или несколько различных мономеров. Такую полимеризацию называют **совместной** или **сополимеризацией**.

В зависимости от химической природы активных центров, участвующих в полимеризации, различают **радикальную** и **ионную** полимеризацию. Методы возбуждения и механизм этих видов цепной полимеризации различны. При радикальной полимеризации активными центрами реакции являются свободные радикалы — электронейтральные частицы, имеющие один или два поперечных электрона и образующиеся при распаде перекисей, азо- и диазосоединений, при передаче мономеру дополнительной энергии нагреванием, световым или радиационным облучением и т. д. При ионной полимеризации активными центрами являются ионы — положительно или отрицательно заряженные частицы, образующиеся при распаде катализаторов ( $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ), щелочные и щелочноземельные металлы, кислоты и металлоорганические соединения. Поэтому ионная полимеризация называется также каталитической полимеризацией.

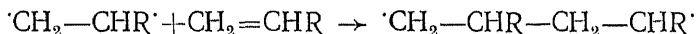
## 1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация всегда протекает по цепному механизму и состоит из следующих реакций: иницирования (образования свободных радикалов), роста цепи и обрыва цепи. В зависимости от способа образования свободных радикалов различают термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную полимеризацию.

При **термической** полимеризации свободные радикалы возникают под действием тепла за счет раскрытия кратных связей мономера

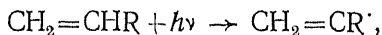


и последующего взаимодействия такого бирадикала с молекулой мономера



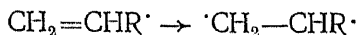
Термическая полимеризация протекает крайне медленно, и скорость ее резко зависит от температуры. Впоследствии бирадикалы превращаются в полимерные монорадикалы.

При **фотохимической** полимеризации молекула мономера поглощает квант световой энергии и переходит в возбужденное состояние



где  $h\nu$  — энергия одного кванта света, равная произведению постоянной Планка  $h$  на частоту колебания  $\nu$ .

В результате мономолекулярного превращения возбужденная молекула образует бирадикал

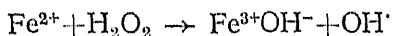


Поскольку образование активных молекул фотополимеризации протекает в результате прямого поглощения квантов энергии, фотополимеризация может проводиться при температурах, при которых полимеризация, инициируемая другими методами, не протекает. При фотохимической полимеризации бирадикалы также превращаются в полимерные монорадикалы.

При радиационной полимеризации образование свободных радикалов происходит при действии на мономер ионизирующих излучений ( $\gamma$ -лучей, рентгеновских лучей, ускоренных электронов, нейтронов,  $\alpha$ -частиц и т. д.).

Наиболее распространенной является инициированная полимеризация, при которой свободные радикалы образуются в результате термического гомолитического распада нестойких веществ (инициаторов), введенных в среду мономера. К таким веществам относятся органические перекиси и гидроперекиси, неорганические перекиси, озониды, некоторые азо- и diaзосоединения и др. Количество применяемого при полимеризации инициатора невелико и колеблется от 0,1 до 1% от массы мономера. Энергия активации, характеризующая инициирование, обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициатора. Для большинства инициаторов эти величины составляют от 105 до 147 кДж/моль, поэтому достаточно высокие скорости инициирования могут быть достигнуты при температуре выше 50°C. В этом случае инициированная полимеризация может происходить без введения инициаторов, за счет разложения небольших количеств перекисных примесей, образующихся при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей.

Для радикальной полимеризации при нормальных и пониженных температурах используют окислительно-восстановительное инициирование, происходящее за счет окислительно-восстановительной реакции в среде, содержащей мономер. Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, являющиеся промежуточными продуктами при окислительно-восстановительных реакциях. Типичный пример окислительно-восстановительной реакции — взаимодействие перекиси водорода с ионами двухвалентного железа

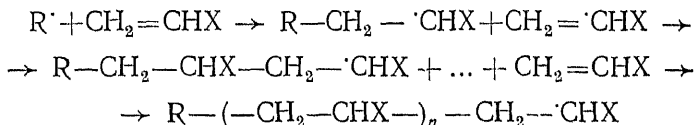


Радикал  $\text{OH}\cdot$ , присоединяясь к молекуле мономера, инициирует радикальную полимеризацию.

Особенностью окислительно-восстановительного инициирования является очень низкая энергия активации (50—84 кДж/моль). Реакция роста цепи при радикальной полимеризации состоит из после-

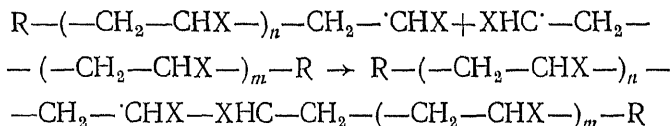
довательного ряда элементарных актов взаимодействия свободного радикала с молекулами мономера, причем растущая цепь сама является свободным радикалом с возрастающей в процессе реакции молекулярной массой.

В результате реакции роста цепи  $\pi$ -связь превращается в  $\sigma$ -связь, сопровождающуюся выделением тепла за счет разности энергий  $\pi$ - $\sigma$ -связей, т. е.

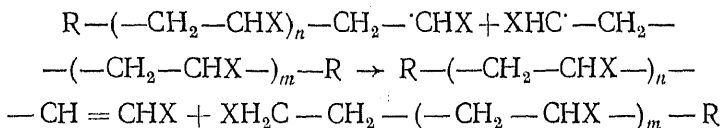


Энергия активации реакции роста цепи лежит в пределах от 12,6 до 41,9 кДж/моль.

Реакция обрыва цепи приводит к исчезновению в системе активных радикалов и может происходить при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации



или диспропорционирования



При диспропорционировании молекула полимера имеет на одном конце двойные связи. Энергия активации обрыва цепи обычно не превышает 6,2 кДж/моль.

Для радикальной полимеризации весьма характерны **реакции передачи цепи**, сущность которых состоит в обрыве растущего радикального атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате этого радикал превращается в валентно-насыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Передача цепи может осуществляться через молекулу мономера, растворителя, полимерные молекулы, уже успевшие образоваться в реакционной системе. В последнем случае образуются разветвленные макромолекулы.

Цепи обрываются также при взаимодействии радикалов с ингибиторами, представляющими малоактивные стабильные свободные радикалы, которые сами не инициируют полимеризацию, но способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами, либо вещества, молекулы которых, взаимодействуя с активными радикалами или растущими макромолекулами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. В качестве ингибиторов используются многие хино-

ны, ароматические ди- и тринитросоединения, молекулярный кислород, сера, металлы переменной валентности.

Путем введения в полимеризующуюся систему веществ, через которые легко осуществляется передача цепи, можно регулировать среднюю молекулярную массу полимера. Такие вещества называются **регуляторами**. В качестве регуляторов применяют хлорированные углеводороды (четырёххлористый углерод, тетрахлорэтилен и др.), меркаптаны, тиогликолевую кислоту и др. (2—6% от массы мономера).

**Кинетика радикальной полимеризации** несколько отличается от кинетики классической цепной реакции ввиду зависимости ее одновременно от многочисленных факторов. Рассмотрим начальную стадию цепной полимеризации с некоторыми допущениями, а именно: реакционная способность радикала не зависит от его размера; общая скорость исчезновения мономера равна скорости его вхождения в полимерные цепи только в результате актов роста; концентрация промежуточных продуктов радикального характера остается постоянной, т. е. рассматриваем полимеризующуюся систему в «квазистационарном состоянии».

Введем обозначения:

$[n]$  — стационарная концентрация активных центров;

$k_1$  — константа скорости обрыва цепи;

$k_2$  — константа скорости роста цепи;

$k_3$  — константа скорости реакции образования активных центров;

$[M]$  — концентрация мономера;

$[I]$  — концентрация инициатора.

Принимая, что  $v_a$  (скорость образования активных центров) равна  $v_{обр}$  (скорость обрыва цепи в результате взаимодействия двух растущих радикалов), получим

$$v_{обр} = k_1 [n]^2 = v_a. \quad (1)$$

Реакция роста цепи  $v_p$  осуществляется путем взаимодействия активного центра с молекулой мономера, поэтому

$$v_p = k_2 [n][M]. \quad (2)$$

Суммарная скорость полимеризации  $v$  в условиях стационарного течения процесса равна скорости роста цепи

$$v = v_p = k_2 [n][M]. \quad (3)$$

Подставляя в уравнение (3) выражение для  $[n]$  из уравнения (1), получим

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} [M] \sqrt{v_a}. \quad (4)$$

Средняя степень полимеризации образующегося полимера определяется отношением скоростей реакции роста и обрыва цепи. Учитывая уравнения (1) и (2), получим

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_{обр}} = \frac{k_2[n][M]}{k_2[n]^2} = \frac{k_2[M]}{k_1[n]}. \quad (5)$$

Подставляя в формулу (5) значение  $[n]$  из уравнения (1), получим

$$\bar{P} = \frac{k_2[M]}{\sqrt{k_3} \sqrt{v_a}}. \quad (6)$$

Так как скорость образования активных центров

$$v_a = k_3[I], \quad (7)$$

то

$$v = \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{k_1} [M] \sqrt{[I]}. \quad (8)$$

Принимая  $[M]$  постоянной и заменив все постоянные величины одной константой  $K$ , имеем

$$v = K \sqrt{[I]}. \quad (9)$$

Таким образом, суммарная скорость полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

Подставив значение  $v_a$  из выражения (7) в уравнение (6), считая величину  $[M]$  постоянной и выражая все постоянные величины константой  $K'$ , получаем

$$P = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} \frac{[M]}{\sqrt{k_3} \sqrt{[I]}} = K' \frac{1}{\sqrt{[I]}}. \quad (10)$$

Следовательно, средняя степень полимеризации изменяется обратно пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

**Влияние технологических факторов на процесс радикальной полимеризации.** Механизм большинства реакций цепной полимеризации гораздо сложнее рассмотренной простейшей схемы, но он показывает влияние различных факторов на течение и результаты конкретных реакций цепной полимеризации.

С повышением температуры увеличиваются скорости всех химических реакций, в том числе скорости элементарных реакций процесса полимеризации: реакции образования активных центров  $v_a$ , реакции роста  $v_p$  и обрыва цепи  $v_{обр}$ . Но скорость реакции обрыва цепи, как видно из уравнения (1), возрастает более, чем скорость роста цепи, так как величина  $[n]$  в квадрате. Поэтому относительное повышение  $v_a$  с возрастанием температуры значительно превышает относительное изменение скорости реакции роста и обрыва, что ведет к уменьшению средней степени полимеризации образующегося полимера  $P$ .



Зависимость суммарной скорости полимеризации и молекулярной массы образующегося полимера от температуры показана на рис. 1 и 2.

С повышением концентрации инициатора число свободных радикалов, образующихся при его распаде, возрастает, что приводит к увеличению числа активных центров, а следовательно, к возраста-

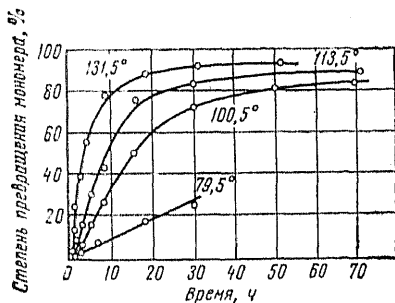


Рис. 1. Кинетика полимеризации стирола при различных температурах

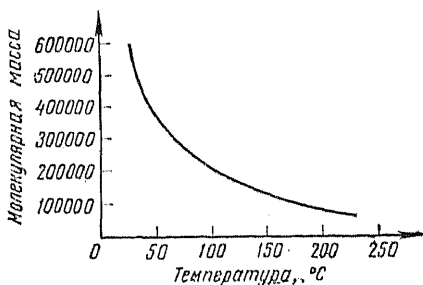


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы полиметилметакрилата от температуры полимеризации

нию суммарной скорости полимеризации и уменьшению молекулярной массы образующегося полимера (рис. 3).

При проведении полимеризации в среде растворителя суммарная скорость полимеризации и молекулярной массы образующегося полимера увеличиваются с повышением концентрации мономера (рис. 4).

При введении ингибиторов — веществ, которые взаимодействуют с возникающими активными центрами или растущими цепями, происходит замедление или полное прекращение реакции полимеризации. Эти

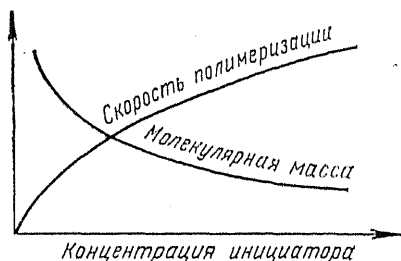


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора

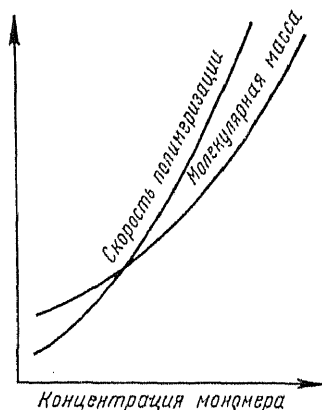


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации мономера

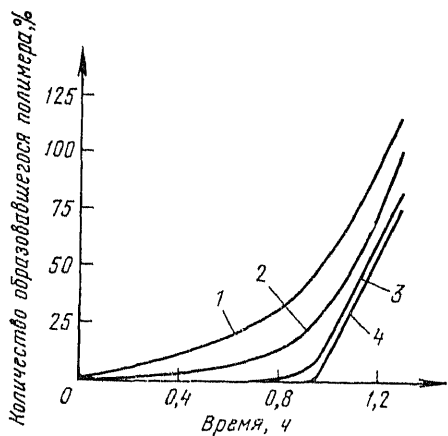


Рис. 5. Влияние ингибиторов на процесс полимеризации:

1 — незаторможенная полимеризация; 2 — полимеризация в присутствии замедлителя; 3 и 4 — полимеризация в присутствии ингибитора

вещества можно разделить на ингибиторы, которые полностью прекращают реакцию, и замедлители, которые замедляют ее (рис. 5). К ним относятся многоатомные фенолы, ароматические нитросоединения, а также сера, иод и ряд солей органических кислот.

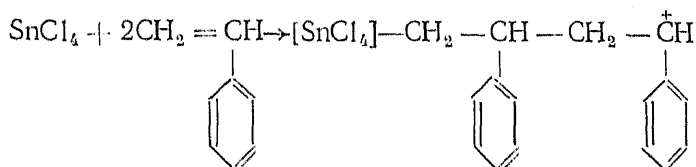
Небольшое давление (до 10 МПа) практически не влияет на процесс полимеризации. Но высокое и сверхвысокое давление (300—500 МПа и выше) значительно ускоряет полимеризацию, но не уменьшает молекулярную массу образующегося полимера.

## 2. Ионная полимеризация

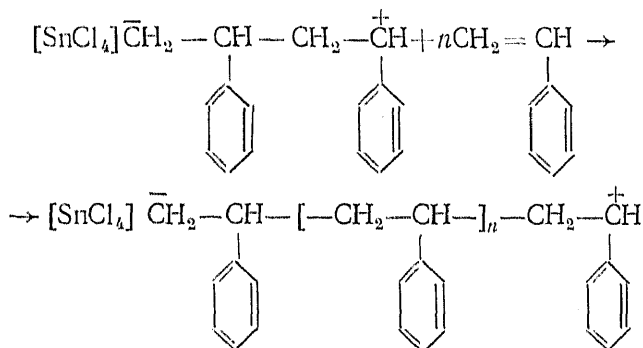
Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, которые в отличие от инициаторов не расходуются в процессе полимеризации и не входят в состав полимера. В отличие от радикальной полимеризации, протекающей путем передачи по цепи непарного электрона, ионная полимеризация идет с образованием либо иона карбония, либо карбаниона с последующей передачей по цепи положительного или отрицательного заряда. Поэтому различают катионную и анионную полимеризации. Стройной теории ионной полимеризации пока еще нет, поэтому рассмотрим только общие возможные схемы этого процесса.

**Катионная полимеризация.** Возникновение активного центра при катионной полимеризации связано с потерей одним атомом углерода электрона и образованием карбониевого иона и соответствующего аниона (противоиона), которые в средах с невысокой диэлектрической проницаемостью остаются в непосредственной близости от катиона, образуя с ним ионную пару. При катионной полимеризации реакционно-способный конец растущей цепи заряжен положительно. В катионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электронодонорные заместители у двойной связи, например изобутилен, пропилен,  $\alpha$ -метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен и др. С увеличением электроположительности заместителя способность виниловых мономеров и катионной полимеризации возрастает. Примером катионной полимеризации может служить полимеризация стирола в присутствии четыреххлористого олова:

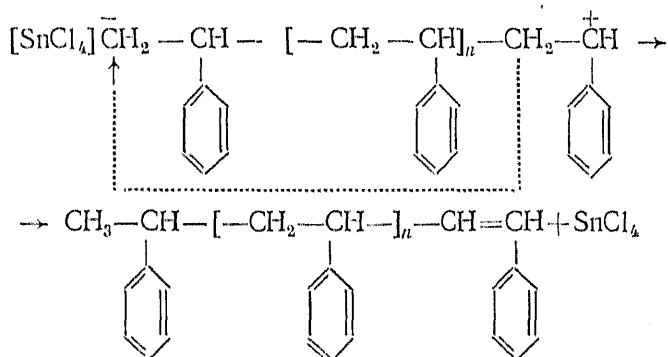
1) образование активного центра — иона карбония



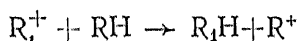
2) рост цепи



3) образование макромолекулы (передача цепи)



Цепь растет последовательным присоединением молекул мономера к катиону. Обрыв цепи при катионной полимеризации — явление весьма редкое. Ограничение длины образующихся макромолекул происходит главным образом в результате передачи цепи, которая обычно осуществляется переносом противиона от растущего макроиона к какой-либо другой частице. Кроме того, передача цепи может происходить переносом ионов по схеме



В качестве катализаторов при ионной полимеризации применяют электроноакцепторные соединения ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др.). Большую роль при катионной полимеризации играют сокатализаторы: вода, протонные кислоты, спирты и другие, образующие комплексы с катализаторами. Учитывая, что обрыв цепи

при катионной полимеризации происходит по молекулярному механизму, и воспользовавшись принципом квазистационарного состояния, можно показать, что средняя степень полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_{\text{обр}}} = \frac{k_2 [M] [n]}{k_1 [n]} = K [M],$$

так как

$$\begin{aligned} v_a &= k_3 [M] [\text{Кат}]; \quad v_p = k_2 [M] [n]; \\ v_{\text{обр}} &= k_1 [n], \end{aligned} \quad (11)$$

где [Кат] — концентрация катализатора.

Суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора

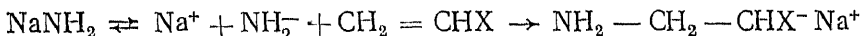
$$v = v_a \bar{P} = k_3 [M] [\text{Кат}] K [M] = K [\text{Кат}] \quad (12)$$

(при условии, что концентрация мономера [M] — величина постоянная).

**Анионная полимеризация.** При анионной полимеризации возникновение активного центра связано с образованием карбаниона. Конец растущей цепи заряжен отрицательно.

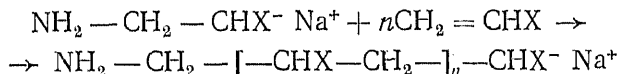
В анионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электроноакцепторные заместители у двойной связи, например акрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры и др. Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Механизм анионной полимеризации, инициируемой, например, амидом натрия в жидком аммиаке, можно представить следующей схемой:

1) инициирование — образование карбаниона

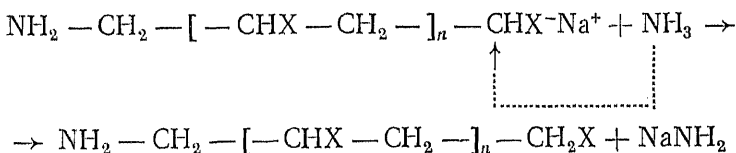


Карбанион, вероятно, остается в непосредственной близости от положительно заряженного иона натрия, образуя с ним ионную пару;

2) рост цепи



3) передача цепи (например, через растворитель)



Рост цепи и образование макромолекулы при анионной полимеризации происходит аналогично катионной полимеризации. Ката-

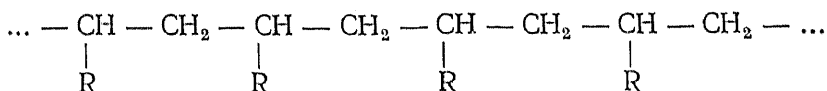
лизаторами анионной полимеризации служат электронодонорные соединения, к которым относятся амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке, металлоорганические соединения щелочных металлов и др. Скорость анионной полимеризации увеличивается с повышением концентрации мономера и катализатора, а молекулярная масса образующегося полимера прямо пропорциональна концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора.

### 3. Строение полимеризационных полимеров

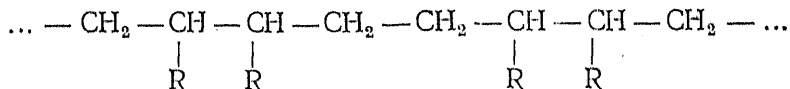
Тип полимеризации, степень превращения, температура реакции, строение мономера, а также ряд других факторов влияют на химическую структуру образующихся макромолекул.

При полимеризации виниловых соединений заместители в макромолекуле могут занимать различное положение. При этом возможны следующие структуры:

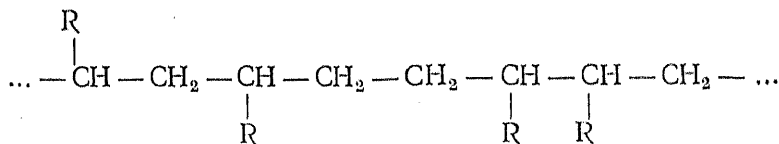
1) полимеризация в положении 1, 3 или «голова к хвосту»



2) полимеризация в положении 1, 2 или «голова к голове»



3) статистическое распределение обеих конфигураций (неуправляемая полимеризация)



Преобладающей структурой промышленных полимеров является структура типа «голова к хвосту».

При полимеризации соединений с сопряженными двойными связями благодаря возможности полимеризации в положении 1, 4 и 1, 2 возникает еще большее количество структур.

У виниловых соединений заместители R могут быть расположены: одинаково по отношению к основной цепи (изотактические полимеры); по разные стороны макромолекулы, правильно чередуясь (синдиотактические), и расположение заместителей может быть нерегулярным (атактическое) (рис. 6). Пространственная конфигурация определяет степень кристалличности полимера, влияет на температуру размягчения, растворимость и физико-механические свойства полимера.

Существенное значение на физико-механические свойства оказывает также строение макромолекулы полимера. В зависимости от вида мономера, способа проведения реакции полимеризации макромолекулы могут быть линейными, разветвленными и пространственными (рис. 7).

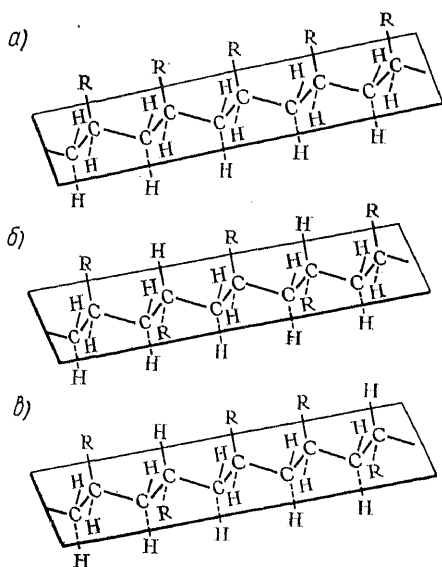


Рис. 6. Плоскостное изображение воздушных пространственных конфигураций цепей полимеров:  
*а* — изотактического; *б* — синдиотактического; *в* — атактического

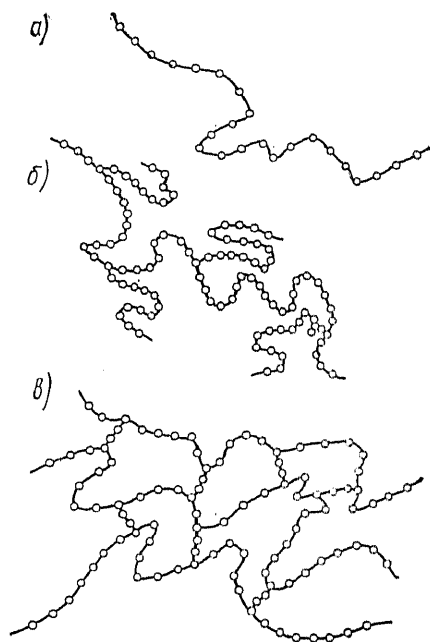


Рис. 7. Различные виды полимеров (схематическое изображение):  
*а* — линейного; *б* — разветвленного; *в* — пространственного

Важной характеристикой полимера является степень полимеризации, которая равняется числу элементарных звеньев в макромолекуле и связывается с молекулярной массой уравнением

$$M = (M)_n, \quad (13)$$

где  $M$  — молекулярная масса мономера;  $n$  — степень полимеризации.

Но при полимеризации в соответствии с законами статической физики образуются полимеры с различной молекулярной массой. Поэтому молекулярная масса полимеров является величиной среднестатической, а не константой и называется средней молекулярной массой.

Для описания количественного распределения в полимере макромолекул различной молекулярной массы (полимергомологов)

вводится понятие степени полидисперсности. Она определяется предельными значениями средних молекулярных масс фракций, выражается кривыми распределения полимера по молекулярной массе (рис. 8) и является не менее важной характеристикой полимера, чем средняя молекулярная масса.

#### 4. Способы осуществления реакции полимеризации

Выбор способа полимеризации определяется конкретными требованиями, которые предъявляются к продукту полимеризации, природой мономера и используемого инициатора; задачами, которые ставятся при осуществлении полимеризации, и т. п. На практике обычно используют три способа полимеризации: в блоке, растворе, эмульсии или суспензии.

**Блочную полимеризацию** проводят в конденсированной фазе, без растворителей, периодическим или непрерывным способами. В первом случае образуется блок полимера, имеющий форму сосуда, в котором проводилась реакция, во втором — непрерывный выход расплава полимера из реактора. Блочную полимеризацию обычно проводят в присутствии инициаторов. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла. За счет этого получается плохое распределение температуры в блоке и полимер получается неоднородным по молекулярной массе.

**Полимеризацию в растворе** ведут двумя способами: «лаковым» и в жидкости, не растворяющей полимер. При полимеризации «лаковым» способом в качестве среды применяют растворитель мономера и полимера. Полученный раствор полимера в растворителе — лак — применяют как таковой или выделяют полимер осаждением или испарением растворителя. По второму способу полимеризацию проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер, и последний по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отфильтрован. При полимеризации в растворе легче регулировать температуру, но вследствие уменьшения концентрации мономера получают полимеры меньшей молекулярной массы.

**Эмульсионная и суспензионная полимеризации** являются наиболее распространенными промышленными способами получения полимеров. В качестве дисперсионной среды при полимеризации в эмульсии и суспензии используют воду с введенным в систему эмульгатором, который улучшает эмульгирование мономера в воде и повышает стабильность эмульсии. Обычно применяют 30—60%-ую эмульсию мономера в воде. В зависимости от способа пригото-

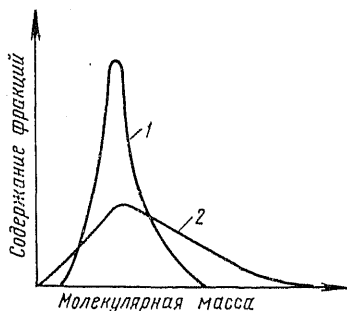


Рис. 8. Кривые распределения по молекулярной массе двух полимеров с одинаковой средней степенью полимеризации:

1 — однородный; 2 — неоднородный

ния эмульсии мономера в воде и условий проведения полимеризации различают собственно эмульсионную (латексную) и суспензионную (капельную) полимеризации.

Суспензионная полимеризация отличается от эмульсионной тем, что получается грубая эмульсия мономера в воде. Поскольку инициатор растворен в капле мономера, полимеризация протекает в объеме капли, и ее можно рассматривать как капельную блочную полимеризацию. Поэтому продукты суспензионной и эмульсионной полимеризации отличаются размерами частиц образующихся полимеров. При эмульсионной полимеризации стабилизация эмульсии производится ионоактивными веществами, а при суспензионной — защитными коллоидами.

В качестве эмульгаторов чаще всего применяют мыла: олеаты, пальмиты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических сульфокислот и др. Обычно эмульсионную полимеризацию

проводят в присутствии водорастворимых инициаторов (персульфатов, перекиси водорода и т. д.) или окислительно-восстановительных иницирующих веществ. Кроме того, в систему часто вводят регуляторы процесса полимеризации и буферные вещества для поддержания постоянного рН среды.

Реакция полимеризации может протекать в молекулярном растворе мономера в воде, на поверхности раздела капля мономера — вода, в капле мономера, на поверхности и внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере. Эмульгатор сильно влияет на полимеризацию, в значительной степени определяя механизм этого процесса (рис. 9).

Эмульсионная полимеризация протекает с постоянной скоростью (рис. 10), которая устанавливается по истечении некоторого времени после начала полимеризации (участок АВ) и сохраняется до  $\approx 50\%$ -ного превращения мономера (участок ВВ). Эмульсионная полимеризация протекает с большой скоростью при относительно низкой температуре, что позволяет получать полимеры с высокой средней молекулярной массой и относительно низкой степенью

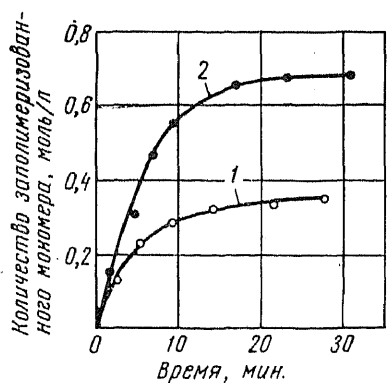


Рис. 9. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации от концентрации эмульгатора:

1 — концентрация эмульгаторов 0,38 моль/л; 2 — то же, 0,87 моль/л

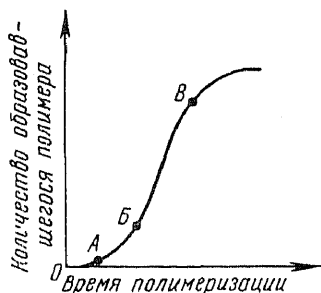


Рис. 10. Кинетика эмульсионной полимеризации



полидисперности. Повышенная скорость эмульсионной полимеризации, более высокая средняя молекулярная масса и меньшая полидисперность полимера объясняются, по-видимому, уменьшением скорости реакции обрыва цепи.

## ГЛАВА II ПОЛИЭТИЛЕН

В 1873 г. полимеризацию этилена впервые изучал А. М. Бутлеров, а в 1884 г. ее осуществил русский химик Г. Г. Густавсон, применяя в качестве катализатора бромистый алюминий. Полученные полимеры этилена представляли низкомолекулярные жидкие продукты. В дальнейшем в разных странах мира многие ученые занимались проблемой полимеризации этилена в высокомолекулярные продукты. И только лишь в 1933—1936 гг. в СССР и Англии удалось получить при давлении более 100 МПа и температуре около 200°C твердые высокомолекулярные полимеры этилена. Промышленное производство полиэтилена началось в 1938 г. в Англии методом высокого давления, несколько позже — в Германии, США и СССР.

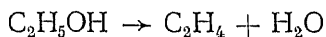
Технологический процесс производства полиэтилена методом высокого давления сложен тем, что требуется вести полимеризацию в аппаратуре, выдерживающей большие давления; возникает необходимость в неодинократной циркуляции этилена в реакционной системе из-за невысокой степени превращения и т. д. Эти обстоятельства заставили искать новые пути полимеризации этилена. Большим событием явилось открытие в 1952 г. группой немецких ученых, возглавляемой К. Циглером, метода полимеризации этилена при нормальном давлении в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Вскоре после опубликования работ К. Циглера появилось сообщение, что в США разработано и внедряется в промышленность несколько вариантов получения полиэтилена при небольшом давлении (3,5—7 МПа) в присутствии простых окиснометаллических катализаторов.

Имеются также сообщения о получении полиэтилена принципиально новыми способами полимеризации — под действием проникающих излучений или электрических разрядов и т. д. Но в настоящее время промышленное производство полиэтилена осуществляется тремя методами: 1) полимеризацией этилена при давлении 120—250 МПа в присутствии небольших количеств кислорода в качестве катализатора; 2) полимеризацией этилена при низком давлении (0,05—0,6 МПа) с использованием комплексных металлоорганических катализаторов; 3) полимеризацией этилена при среднем давлении (3,5—7 МПа) в углеводородных растворителях с окиснометаллическими катализаторами. Этот метод, как не получивший у нас широкого распространения, рассматриваться не будет.

## 1. Сырье

Сырьем для производства полиэтилена служит этилен —  $C_2H_4$  — бесцветный газ, представляющий простейший непредельный углеводород класса олефинов.

Для получения небольших количеств этилена с высокой степенью чистоты применяют метод дегидрации этилового спирта при температуре  $300-400^\circ C$  в присутствии  $Al_2O_3$



Этот метод прост, но требует большого количества ценного химического сырья — этилового спирта, поэтому в настоящее время для получения полиэтилена используют нефтяные и попутные газы. В связи с этим все новые промышленные установки для производства полиэтилена проектируют и строят на основе использования этилена нефтяных и попутных газов.

Нефтяные газы образуются в процессе крекинга при  $400-450^\circ C$  и пиролиза нефти при  $700^\circ C$  и содержат кроме этилена водород, метан, этан, пропан, пропилен, бутан, изобутилен и т. д. Попутные газы, выделяющиеся при добыче нефти и содержащие в основном парафиновые углеводороды: метан, этан, пропан, бутан и т. д., подвергаются высокотемпературному крекингу, в результате чего превращаются в этилен с достаточно высоким выходом.

Для выделения концентрированного этилена из газовых смесей применяют следующие методы: а) ректификационный (глубокого охлаждения) — газовая смесь сжимается под давлением и при охлаждении от  $-100$  до  $-118^\circ C$  разгоняется на ректификационных колонках на отдельные фракции (рис. 11); б) адсорбционно-ректификационный — из исходной смеси предварительно адсорбируют растворителями все компоненты, кроме метана и водорода, а затем производится ректификация адсорбированных компонентов. Этот

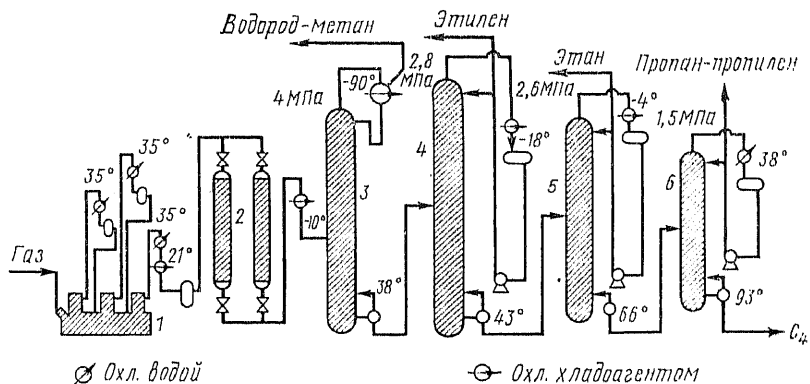


Рис. 11. Схема получения этилена ректификационным методом:

1 — компрессорная установка; 2 — адсорбционно-отпаривающая колонна; 3 — регенерационная колонна; 4 — осушительные колонны; 5 — этиленовая колонна; 6 — пропан-пропиленовая колонна

метод дает возможность ограничиться температурами от  $-20$  до  $-30^{\circ}\text{C}$  (рис. 12); в) адсорбционно-десорбционный (гиперсорбция) — разделение смеси газов в непрерывно движущемся слое гранулированного адсорбента.

Концентрация получаемого этилена составляет не менее 97—98%. Для полимеризации требуется этилен, в котором не допуска-

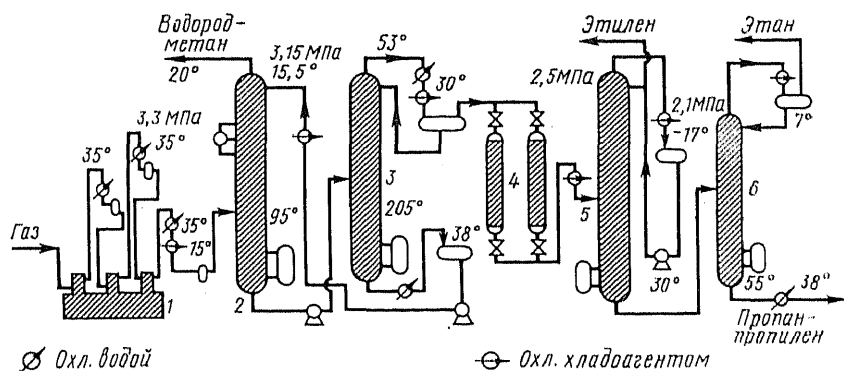


Рис. 12. Схема получения этилена адсорбционно-ректификационным методом:

1 — компрессор; 2 — осушительные колонны; 3 — метановая колонна; 4 — этиленовая колонна; 5 — этановая колонна; 6 — пропан-пропиленовая колонна

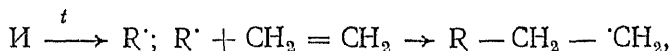
ется никаких примесей, кроме незначительного количества парафиновых углеводородов (этана и пропана). Особенно недопустимы примеси ацетилена и кислорода, поэтому полученный этилен подвергают очистке, например, методом селективного гидрирования. В настоящее время достигаемая степень очистки составляет 99,99%. Практически для получения полиэтилена применяют этилен следующего состава (% по объему): этилен — 99,6, ацетилен — 0,001—0,003; двуокись углерода — 0,05; окись углерода — 0,05; кислород — 0,001; водород и предельные углеводороды — 0,3—0,4; пропилен — 0,03.

Чистый этилен имеет следующую физико-химическую характеристику: температуру кипения —  $103,8^{\circ}\text{C}$ , плавления —  $169,2^{\circ}\text{C}$ ; плотность при температуре кипения —  $570 \text{ кг/м}^3$ ; показатель преломления  $n_D = 1,363$  (при  $t = -100^{\circ}\text{C}$ ); критическую температуру —  $9,7^{\circ}\text{C}$ ; критическое давление —  $5,09 \text{ МПа}$ ; запах — слабоэфирный; объемную массу газообразного этилена при  $0^{\circ}\text{C}$  —  $1,260 \text{ кг/м}^3$ , при  $25^{\circ}\text{C}$  —  $1,200 \text{ кг/м}^3$ , при давлении  $10 \text{ МПа}$  —  $3,319 \text{ кг/м}^3$ , при  $140 \text{ МПа}$  —  $5,575 \text{ кг/м}^3$ ; теплоемкость при  $0,1 \text{ МПа}$  —  $1,63 \text{ кДж/кг} \times ^{\circ}\text{C}$ ; при  $30 \text{ МПа}$  —  $2,50 \text{ кДж/кг} \cdot ^{\circ}\text{C}$ ; пределы взрывчатости с воздухом: нижний — 3—3,5%, верхний — 16—29%, обладает наркотическим действием.

## 2. Получение полиэтилена при высоком давлении

**Механизм полимеризации.** Полимеризация этилена при высоком давлении представляет собой цепной процесс, протекающий по свободно радикальному механизму. Для уменьшения энергии активации используют инициаторы: в основном кислород, а также перекиси, некоторые нитрильные соединения и т. д. Процесс полимеризации протекает в три стадии: иницирование, рост цепи и обрыв цепи.

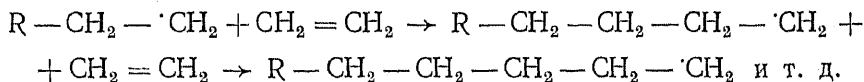
*Иницирование процесса* заключается в образовании свободных радикалов за счет распада инициатора при нагревании. Образовавшийся радикал взаимодействует с молекулой этилена. Благодаря действию температуры и присоединившегося свободного радикала молекула этилена набирает необходимую энергию активации, в результате чего она становится способной присоединять новые молекулы этилена, передавая им энергию активации и начиная, таким образом, рост цепи полимера. Схематически эту реакцию можно выразить следующим образом:



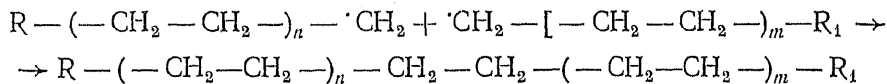
где И — инициатор;  $R^{\cdot}$  — свободный радикал.

Эффективность кислорода как инициатора можно объяснить тем, что он быстро окисляет этилен до гидроперекиси. Разложение гидроперекиси под влиянием температуры автоматически способствует последующему окислению исходных углеводородов с образованием свободных радикалов цепной реакции.

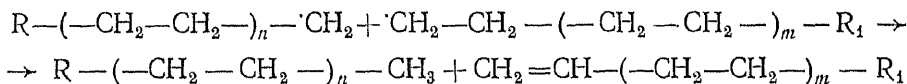
*Рост цепи* состоит в том, что к активной молекуле мономера последовательно присоединяются новые молекулы этилена, образуя растущую цепь с ненасыщенной активной концевой группой:



*Обрыв цепи* заключается в уничтожении активных конечных групп вследствие рекомбинации или диспропорционирования. Рекомбинация представляет соединение двух цепей с ненасыщенными концевыми группами с образованием молекулы полимера



Диспропорционирование представляет акт передачи атома водорода с образованием двух молекул полимера с насыщенной и ненасыщенной концевыми группами:



За счет передачи цепи могут образоваться молекулы полимера



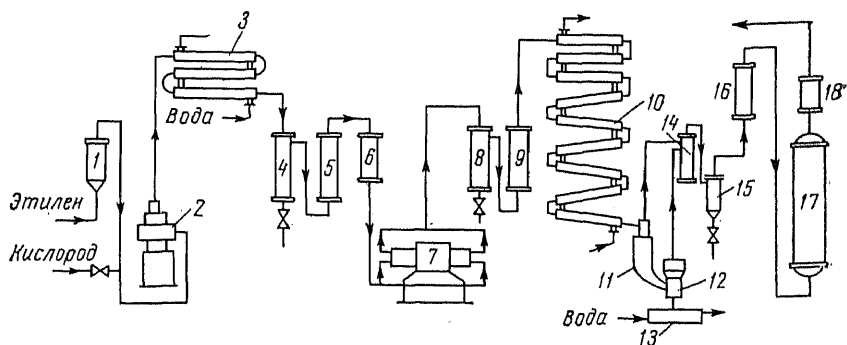


Рис. 13. Схема получения полиэтилена непрерывным методом при высоком давлении:

1, 6, 9, 16, 18 — фильтры; 2 — компрессор на 35 МПа; 3 — водяной холодильник; 4, 8 — газоотделители; 5 — буферная емкость; 7 — компрессор на 150 МПа; 10 — реактор; 11 — газоотделитель; 12 — шиковый приемник; 13 — ванна для полиэтилена; 14 — фильтр-ловушка; 15 — циклон; 17 — скруббер

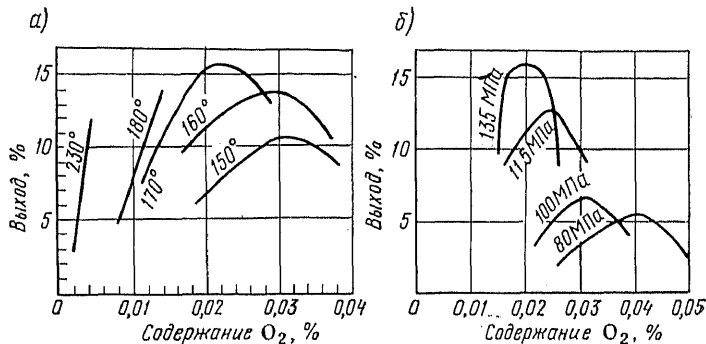


Рис. 14. Влияние содержания кислорода в этилене на выход полимера в зависимости от температуры (а) (при давлении 115 МПа) и давления (б) (при температуре 160°)

кислород, количество которого зависит от условий реакции полимеризации. Как видно из рис. 14, каждому значению температуры полимеризации и давления в системе соответствует определенное ко-

Таблица 1

Количество вводимого в этилен кислорода

Температура, °С	Давление, МПа	Концентрация кислорода, %
160	100	0,023
160	115	0,026
160	135	0,021
170	115	0,022

личество кислорода в этилене, при котором наблюдается максимальный выход полимера. Примерное количество вводимого в этилен кислорода в зависимости от температуры и давления в системе приведено в табл. 1.

Количество вводимого кислорода должно строго контролироваться, так как в случае более высокой концентрации кислорода этилен разлагается со взрывом на углерод, водород и метан. Так, при 200 МПа и 165°C разложение происходит уже при 0,075% кислорода.

Перемешивание этилена с кислородом происходит в процессе транспортировки газа, его фильтрации и сжатия. Сжатие этилена до давления полимеризации происходит в две стадии в цехе компрессии. Первое сжатие до 30—35 МПа производится вертикальным четырехступенчатым компрессором 2 (см. рис. 13). После каждой ступени сжатия этилен подвергается охлаждению в водяном холодильнике 3. Сжатый этилен тщательно очищается от примеси масла, идущего на смазку компрессора, в смазкоотделителе 4 и в емкости 5 и, проходя через фильтр 6, поступает в компрессор высокого давления 7. Для сжатия этилена до давления 150 МПа применяют одно- или многоступенчатые компрессоры. Процесс сжатия сопровождается разогревом этилена и конструктивных элементов компрессора за счет выделения значительного количества тепла.

Ввиду того что катализатор вводится в этилен перед сжатием при давлении более 60 МПа, возникает известная опасность преждевременной полимеризации. Поэтому компрессоры 7 имеют водяные холодильники. При нормальном режиме работы компрессора температура в цилиндрах не должна превышать 140—160°C. Температура газа на всасывающем трубопроводе должна быть не более 35°C. Сжатый до 150 МПа этилен снова отделяется от смазки в смазкоотделителе 8 и через фильтр 9 подается в реактор 10.

Реактор (рис. 15) представляет собой змеевик, состоящий из

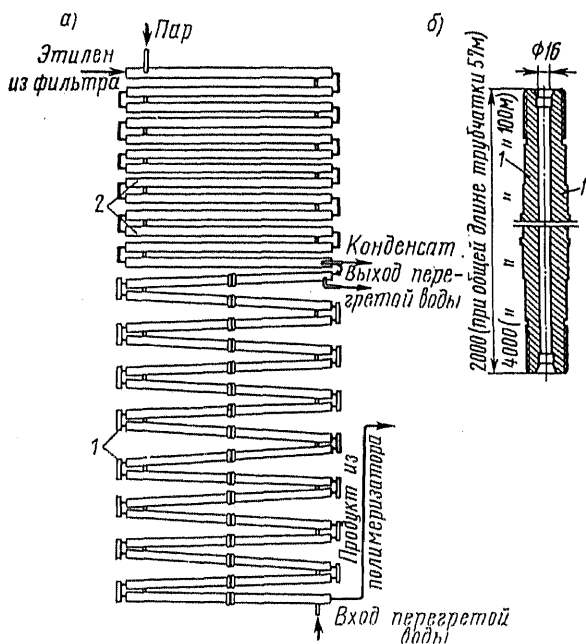


Рис. 15. Реактор непрерывного вытесняющего действия (а) и корпус элемента  $d=16$  мм (б):

1 — трубочка; 2 — секции подогревания

толстостенных расположенных наклонно труб, соединенных ретурбедами. В верхней части реактора трубки имеют диаметр 10 мм и длину 3,5—4 м, в нижней — диаметр 24 мм и длину 2 м. Трубы реактора соединены последовательно, причем по ходу газа их диаметр постепенно увеличивается сначала с 10 до 16 мм, а затем и до 24 мм. Увеличение диаметра трубок и уменьшение их длины предусмотрено с целью обеспечения постоянной скорости движения продукта, так как в процессе полимеризации увеличивается вязкость полимеризующейся системы.

Трубки верхней части реактора диаметром 10 мм имеют рубашки, в которых циркулирует вода, нагретая до температуры 200°C. В них производится нагрев этилена до температуры 165—185°C для возбуждения полимеризации. Реакция полимеризации протекает в основном в трубках диаметром 16 мм.

Экзотермическая теплота полимеризации этилена очень велика и отвод этого тепла представляет собой важную проблему с точки зрения регулирования процесса полимеризации. Поэтому во второй зоне реактора осуществляется отвод тепла полимеризации путем циркуляции в рубашках труб воды с температурой 100—125°C. Температура этилена в этой зоне поддерживается 165—185°C. В третьей зоне реактора с диаметром труб 24 мм процесс полимеризации заканчивается. Температура полимеризующейся системы поддерживается 185—200°C за счет охлаждения водой с температурой около 125°C.

Реакция полимеризации этилена осуществляется при непрерывной подаче газа под давлением 150 МПа. За один цикл полимеризуется до 15% этилена.

Полимер вместе с непрореагировавшим этиленом через редукционный вентиль перепускается в газоотделитель 11 (см. рис. 13), а затем в шнековый приемник 12, где давление снижается до 0,5 МПа. Из шнекового приемника полиэтилен выдавливается в виде жгута и поступает на охлаждение и грануляцию в ванну 13. Непрореагировавший этилен из газоотделителя и шнекового приемника отводится через ловушку 14, циклоп 15 и фильтр 16 на очистку и скруббер 17. Суммарное использование этилена достигает 95—98%.

В настоящее время получила распространение рециркуляция этилена под давлением 35 МПа. Непрореагировавший газ из газоотделителя под давлением 30—35 МПа, пройдя очистку, смешивается со свежим этиленом и поступает в компрессор высокого давления.

Наряду с трубчатыми реакторами идеального вытеснения разработаны также реакторы с мешалкой (рис. 16), представляющие собой двухсекционный толстостенный корпус диаметром 300—400 мм и емкостью 250—500 л при полной высоте 6000 и 7250 мм. Нижняя рабочая секция сосуда образует реакционный объем, интенсивно перемешивающий этилен и продукт реакции. Этилен под давлением 150 МПа и температуре 50—70°C с введенным кислородом подается в реактор на трех отметках: в крышку верхней моторной части



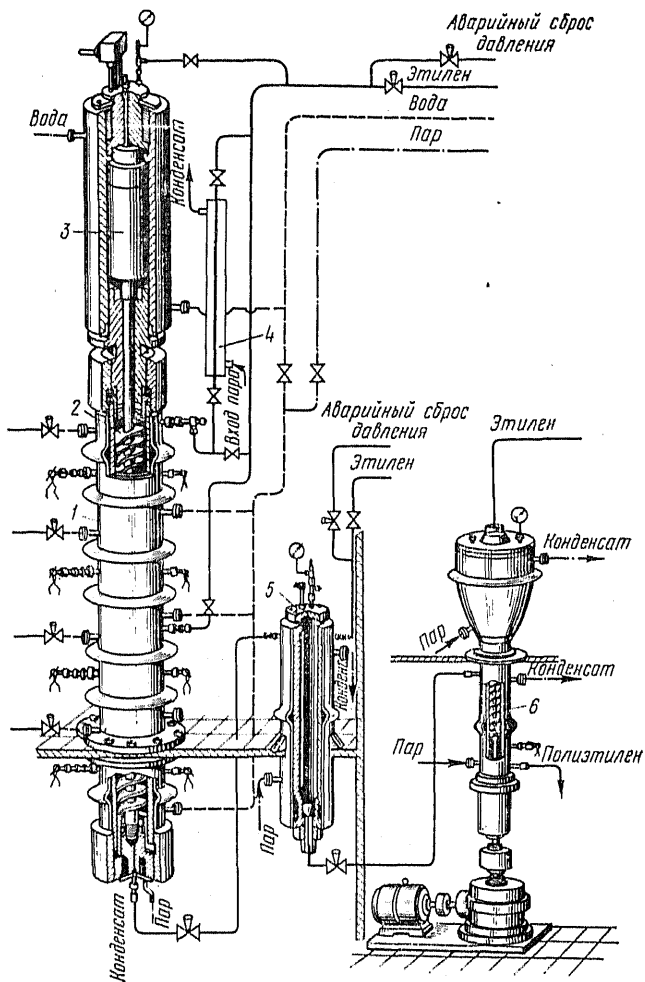


Рис. 16. Реактор с мешалкой для полимеризации этилена:

1 — реактор; 2 — мешалка; 3 — электродвигатель специального исполнения; 4 — подогреватель; 5 — газосепаратор; 6 — шнек-приемник

корпуса (для смазки и охлаждения подшипников ротора), в верхнюю и среднюю зону реакционной части корпуса. В реакторе поддерживается температура около 200°C.

Смесь полиэтилена с этиленом выходит через нижнюю головку аппарата и после дросселирования до 30—40 МПа поступает в сепаратор 4. Этилен отводится в систему очистки, полиэтилен с остатками этилена направляется в шнек-приемник 5, дросселируясь на пути до 0,2—0,3 МПа. В цилиндрической части шнек-приемника полиэтилен забирается вертикальным червяком и выводится в боковой штуцер внизу цилиндра, а проникающий в приемник этилен отводится через верхний штуцер верхнего корпуса этого аппарата.

Полимеризация этилена под высоким давлением с растворителем или в суспензии получила меньшее распространение. Реакция протекает в трубчатом реакторе из нержавеющей стали примерно при 200°C и 100 МПа в присутствии ароматического углеводорода (бензола) и около 0,002% кислорода или в эмульсии. Степень конверсии — около 17% за один цикл.

Характеристические свойства полиэтилена (молекулярная масса, молекулярновесовое распределение, разветвленность), получаемого методами высокого давления, можно изменять в известных пределах изменением условий его получения. Переменными величинами являются давление этилена, концентрация катализатора, температура и время пребывания в реакторе. Влияние этих величин на свойства полимера и выход его за один рабочий цикл можно охарактеризовать несколькими упрощенными положениями: 1) более высокое давление приводит к повышению молекулярной массы, уменьшению разветвленности и повышению степени превращения; 2) более высокая концентрация инициатора обуславливает уменьшение молекулярной массы, повышение содержания кислорода в полимере и повышение превращения этилена; 3) более высокая температура приводит к уменьшению молекулярной массы, учащению разветвленности и повышению степени превращения; 4) более длительное время пребывания в реакторе повышает молекулярную массу и степень превращения.

Методом высокого давления получают полиэтилен низкой плотности (ГОСТ 16337—77Е). Этот вид полиэтилена, получаемый в трубчатых реакторах или в реакторах с перемешивающим устройством с применением инициаторов радикального типа, выпускают в чистом виде (базовые марки) или в виде композиций с красителями, стабилизаторами и другими добавками.

Предназначается он для изготовления технических изделий, а также изделий широкого потребления, которые вырабатываются различными методами — экструзией, литьем, прессованием и пр. Для изделий кабельной промышленности полиэтилен не применяют.

Плотность этого полиэтилена всех марок и сортов — 913—929 кг/м<sup>3</sup> с допуском  $\pm 0,6$  кг/м<sup>3</sup>. Предел прочности при растяжении — 12—16 МПа, при изгибе — 12—17 МПа, модуль упругости при изгибе — 150—200 МПа, твердость по Бринеллю — 14—25 МПа.

**Охрана труда.** Получение полиэтилена методом высокого давления пожаро- и взрывоопасно. Наибольшую опасность представляют сжатие этилена и его полимеризация в трубчатых реакторах.

При работе компрессоров возможна утечка газа из системы в производственные помещения с образованием взрывоопасных газозвудушных смесей. При авариях компрессоров и трубопроводов помещение цеха компрессии быстро заполняется газом, и за очень короткий промежуток времени может образоваться взрывоопасная концентрация. Так, при разрыве трубопровода диаметром 100 мм с этиленом под давлением 30 МПа при 35°C взрывоопасная концентрация в помещении объемом 12 000 м<sup>3</sup> образуется менее чем за 1 с. Визуально заметить утечку этилена нельзя, поэтому необходимо устанавливать стационарные газоанализаторы типа СГГ-2 или СВК-3, датчики которых помещаются вблизи компрессоров и магистралей. При достижении концентрации газа в помещении выше 20% величины нижнего предела взрыва газоанализатор подает звуковой и световой сигналы, включает аварийную вентиляцию, останавливает работу компрессоров и перекрывает газовые линии при помощи быстродействующих задвижек с электрическим или электромагнитным приводом.

Для безопасной работы компрессоров устанавливают электроконтактные манометры и дифференциальные реле давления на линиях охлаждения, которые обеспечивают работу компрессоров в зависимости от подачи воды на охлаждение. Кроме того, осуществляют контроль температуры газа как на входе, так и выходе из компрессора. Взрывоопасные концентрации газа в рабочей линии и цилиндрах компрессоров возможны в момент пуска компрессоров после ремонта за счет смещения воздуха, находящегося в системе, с первыми порциями этилена. Перед пуском рабочие линии и цилиндры компрессоров необходимо продувать негорючим газом (азотом) до полного удаления воздуха, а затем чистым этиленом.

По пожарной опасности цех компрессии относится к категории А, а строительные конструкции цеха должны быть I и II степени огнестойкости. Для такого цеха строят одноэтажное здание с ослабленными проемами площадью не менее 0,1 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> объема здания. Компрессоры высокого давления, винтовые насосы системы гидропривода компрессоров, смазкоотделители и буферные емкости для газа должны располагаться в кабинках, разделенных железобетонными стенами и имеющих самостоятельные выходы наружу. Производственные помещения и отдельные кабины оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией. Электрооборудование цеха должно быть во взрывозащищенном исполнении и соответствовать классу помещений В-1.

Полимеризация этилена в трубчатых реакторах также является пожаро- и взрывоопасным процессом. Повышение температуры в полимеризаторе может привести к резкому увеличению давления и взрыву. Автоматическое поддержание температуры в полимеризаторе, постоянный контроль за содержанием кислорода в этилене обеспечивает работу реактора. Для этого предусматривают автома-

тическое регулирование температуры при помощи изменения количества воды, циркулирующей по рубашкам, и периодическую очистку труб реактора от отложений полимера и углерода, выделяющегося при разложении этилена в воде мелкодисперсной сажи. Трубочатые реакторы оборудуют также системой быстрого сброса давления путем выпуска газов в атмосферу.

При проектировании необходимо предусматривать изолированное расположение каждого реактора вместе с отделителем. Кабины разделяют железобетонными стенами, дверные проемы защищают несгораемыми бронированными дверями. Они должны иметь в верхней части ослабленные проемы площадью не менее 0,1 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> кабины и приточно-вытяжную вентиляцию.

Отдельные грануляции, а также склад готовой продукции оборудуют спринклерными установками.

### 3. Получение полиэтилена при низком давлении

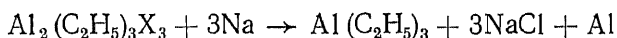
Сырьем для получения полиэтилена методом низкого давления служит очищенный этилен и смешанный металлоорганический катализатор — триэтилалюминий и четыреххлористый титан. Вместо триэтилалюминия могут применяться также диэтилалюминийхлорид, этилалюминийдихлорид или триизобутилалюминий.

Триэтилалюминий получают в две стадии. При взаимодействии алюминия с хлористым или бромистым этилом получают промежуточный продукт — сесквигалонд



где X — галонд (Cl или Br).

Действием металлического натрия на сесквигалонд получают триэтилалюминий



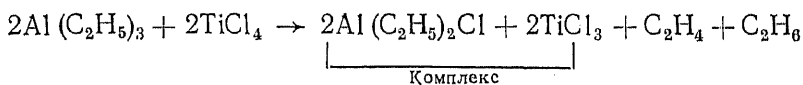
Процесс получения может быть периодическим или непрерывным.

Триэтилалюминий — бесцветная прозрачная жидкость плотностью 840 кг/м<sup>3</sup>, температурой кипения 194°C. На воздухе самовоспламеняется. При взаимодействии с водой, спиртами и другими веществами взрывается. Ядовитое вещество, вызывает отравление и ожоги.

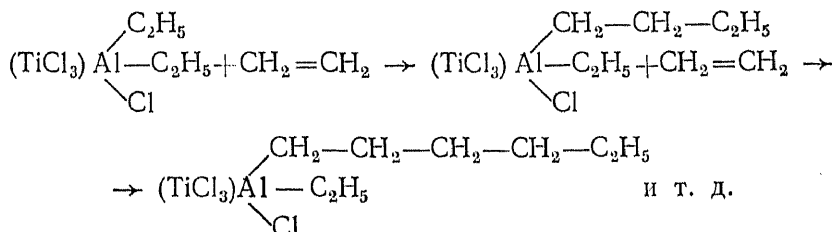
Четыреххлористый титан — жидкость с резким запахом, плотностью 1730 кг/м<sup>3</sup>, температурой плавления —23°C и кипения 136°C.

**Механизм полимеризации этилена.** Полимеризация этилена при низком давлении происходит по анионному механизму по следующей схеме:

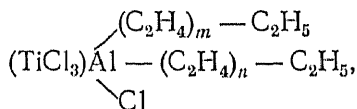
1) активация катализатора (образование катализаторного комплекса)



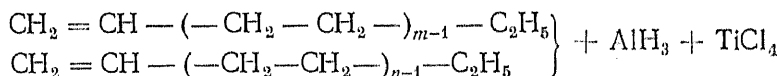
2) *рост цепи* — выпавший из раствора порошок треххлористого титана адсорбирует на поверхности хлорэтилалюминий, создавая очаги активации; мономерные звенья присоединяются к каталитическому комплексу, образуя растущую цепь путем внедрения этилена между атомом алюминия и алкилом



3) *обрыв цепи* происходит за счет регенерации активного центра, вследствие передачи цепи на мономер или на растворитель. Происходит образование соединения типа



которое, распадаясь, дает смесь полиэтилена, гидрата алюминия и четыреххлористого титана



**Технология получения.** Технологический процесс получения полиэтилена с использованием триэтилалюминия и четыреххлористого титана в качестве катализаторов может быть как периодическим, так и непрерывным. В настоящее время применяют несколько технологических схем, отличающихся различными конструкциями и объемами реакторов, способами отмывки катализатора от полиэтилена и т. д. Наиболее распространенный способ состоит из трех последовательных непрерывных операций: полимеризации этилена, отмывки его от катализатора и сушки.

Технологическая схема полимеризации этилена приведена на рис. 17. Из цеха катализаторов в мерники 4 и 5 подаются 5%-ые растворы триэтилалюминия (или диэтилалюминийхлорида) и четыреххлористого титана. Отмеренные количества катализаторов самодетом поступают в емкость 2, где они перемешиваются и разбавляются бензином и циклогексаном до 0,2%-ой концентрации. Емкость имеет водяную рубашку для нагрева раствора до 50°C. Сформированный катализаторный комплекс насосом 1 закачивается в реактор 6 и поддерживается в нем на постоянном уровне. Реактор представляет автоклав колонного типа емкостью около 10 м<sup>3</sup>. Этилен подается в нижнюю часть реактора по трубам 20. Поступая в реактор через систему эрлифта, этилен обеспечивает перемешива-

ние реакционной массы, отводит тепло полимеризации и частично полимеризуется в полиэтилен. Полимеризация производится при  $t=50-60^{\circ}\text{C}$ , и эта температура поддерживается изменением количества и температуры подаваемого этилена.

Не вступивший в реакцию этилен, нагретый и насыщенный парами растворителя, отводится из верхней части полимеризатора на

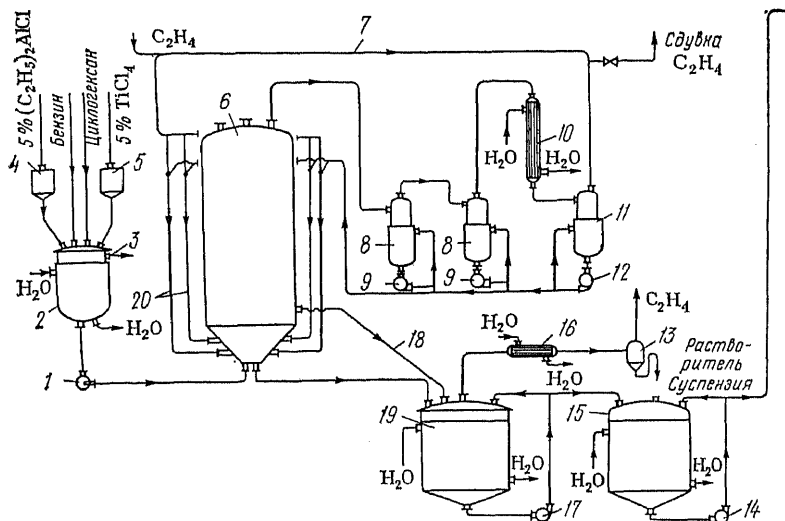


Рис. 17. Технологическая схема полимеризации этилена

циркуляцию, которая осуществляется следующим образом. Этилен с парами растворителей ( $t=80^{\circ}\text{C}$ ) последовательно проходит циклонные отделители 7, в которых улавливаются брызги растворителя и частички полиэтилена; конденсатор-холодильник 10, где происходит охлаждение до  $40^{\circ}\text{C}$  и частичная конденсация паров растворителя, поступает на разделение в аппарат 11. Очищенный этилен подается по линии 7 снова в реактор, смешиваясь по пути со свежим этиленом. Растворитель, содержащий полиэтилен, из отделителей 8 и 11 с помощью насосов 9 и 12 возвращается в полимеризатор вместе с циркулирующим этиленом (по линии 20). Кроме того, осуществляется непрерывная циркуляция смеси в самих отделителях. Образующийся полимер в виде суспензии полиэтилена в растворителе (соотношение 1 : 10) отводится из полимеризатора по линии 18 в сборник 19, где происходит выделение растворенного этилена за счет снижения давления до 0,01 МПа и температуры до  $70^{\circ}\text{C}$ . Выделившийся этилен для улавливания паров растворителя проходит холодильник 16, сепаратор 13 и поступает на очистку. Суспензия полиэтилена из сборника 19 насосом 17 подается в сборник 15, а из него насосом 14 — в цех отмывки.

Процесс полимеризации этилена при низком давлении сопровождается загрязнением полученного полимера остатками катализатора, которые ухудшают химические свойства полимера и изменяют его цвет до коричневого. Поэтому возникает необходимость удаления катализатора из полимера, что достигается разложением катализатора с последующим растворением полученных продуктов и отфильтрованием их от полиэтилена.

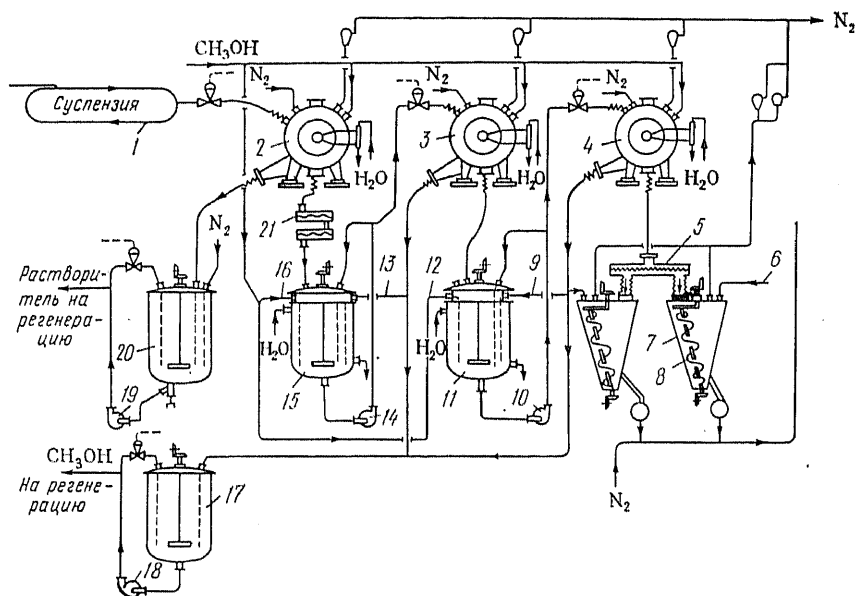


Рис. 18. Технологический процесс разложения и отмывки катализатора

Технологический процесс разложения и отмывки катализатора показан на рис. 18. Суспензия, непрерывно циркулирующая по кольцу 1, отбирается в центрифугу 2, где отделяется жидкая часть (фугат) от полиэтилена. Фугат из центрифуги самотеком поступает в сборник 20, из которого насосом 19 перекачивается в отделение отстаивания, нейтрализации и очистки. Отжатый полиэтилен, содержащий 30—40% растворителя и катализаторный комплекс, выгружается шнеком 21 в сборник 15, где нагревается до 50°C. В сборник подается метиловый спирт (свежий по линии 16 и фугат по линии 13) и перемешивается в течение 1 ч до разложения комплекса катализатора в растворимые продукты. Полученная суспензия насосом 14 подается во вторую центрифугу 3, где кроме отжима предусматривается промывка полиэтилена метанолом. Фугат (отработанный метанол) самотеком поступает в сборник 16, из которого насосом 18 транспортируется на регенерацию. Отжатый полиэтилен, содержащий 30—40% метанола и неотмытые продукты разло-

жения катализаторов, выгружается из центрифуги в сборник 11. Туда же подается метиловый спирт (свежий по линии 12 и фугат по линии 9), и при тщательном перемешивании в течение 1 ч при температуре около 50°C происходит отмывка полиэтилена от продуктов разложения катализаторов. Полученная суспензия насосом 10 подается в третью центрифугу 4, в которой осуществляется про-

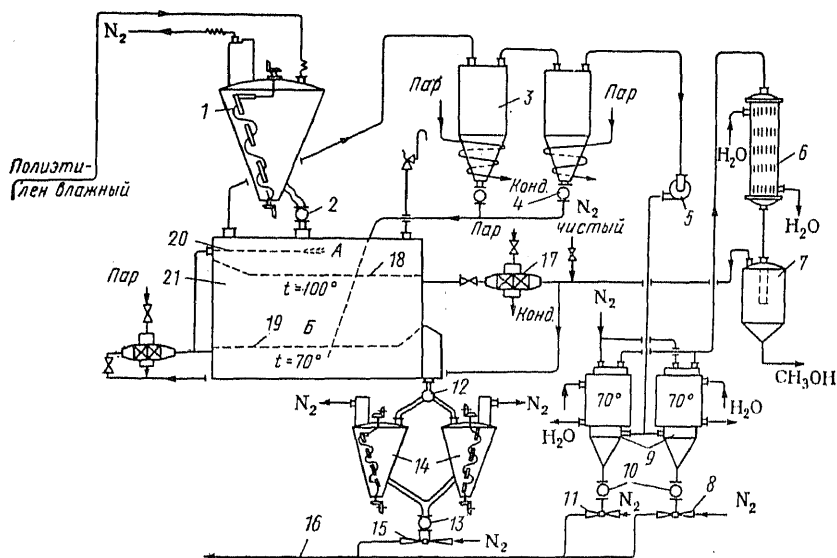


Рис. 19. Технологическая схема сушки полиэтилена

мывка осадка метанолом и отжатие. Метанол из центрифуги самоотеком поступает в сборник 17 и частично в сборник 13. Отжатый полиэтилен с остаточным содержанием метанола 30—40% подается в шнек 5 и транспортируется попеременно в один из двух бункеров-смесителей 7 с планерным шнеком 8. В бункере по линии 6 к полиэтилену поступает ряд добавок, улучшающих его качество: стабилизатор, нитрофосфат натрия и этиленгликоль (для осветления), воск (для повышения блеска) и т. д.

Разработаны и другие способы промывки и отжима полиэтилена: например, вместо центрифуг применяют непрерывно действующие гидроциклоны, соединенные последовательно с малогабаритными промывателями. Но они еще не нашли широкого распространения.

Влажный полиэтилен из бункера 7 через секторный питатель пневмотранспортом транспортируется в цех сушки с помощью тока азота. Технологическая схема цеха сушки показана на рис. 19. Влажный полимер подается в бункер 1 с планерным шнеком, а затем в сушилку 21 через дозатор 2. Сушка осуществляется последо-



вательно в камерах сушилки *А* и *Б*. Поступающий в сушилку полиэтилен с помощью пневморазбрасывателя *20* равномерно распределяется на поверхности кипящего слоя камеры и высушивается до содержания метанола 5%. Кипящий слой создается за счет подачи под решетку 18 азота с температурой 100°C. Частично высушенный полимер поступает в нижнюю камеру, где высушивается окончательно (до содержания метанола не более 0,15%) за счет нагретого до 70°C азота, подаваемого под решетку *19*.

Азот, насыщенный парами метанола, воды и полиэтиленовой пылью (до 10 г/м<sup>3</sup>), поступает на очистку последовательно в два батарейных циклона *3*. Уловленная пыль через питатели *4* возвращается в нижнюю камеру сушилки. Азот газодувкой *5* подается на тонкую очистку в фильтры *9*, проходит холодильничек *6*, где при 30°C часть паров метанола конденсируется, далее через калориферы *17* снова поступает в сушильную камеру. Конденсат метанола отделяется от азота в смесителе *7* и направляется на регенерацию. Высушенный порошок полиэтилена через дозатор *12* выгружается в бункера *14*, откуда дозатором *13* через эжектор *11* подается в пневматическую линию *16* и далее на грануляцию. Сюда же подается полиэтиленовая пыль из фильтров *9* через дозаторы *10*, полученные при очистке азота.

Свойства полиэтилена, получаемого методом низкого давления, можно изменять в известных пределах условиями его получения. Особенно большое значение имеет соотношение между триэтилалюминием и четыреххлористым титаном. Обычно применяют молярное соотношение в пределах от 1:1,2 до 1:1 [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:TiCl<sub>4</sub>]. Молекулярная масса получаемого полиэтилена при этом составляет 75 000—350 000. При молярном соотношении 2:1 образуется полимер с молекулярной массой 10 000 000, а при соотношении 1:2 — около 30 000. При замене триэтилалюминия (частично или полностью) хлордиэтилалюминием Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl получают полимеры с молекулярной массой менее 75 000.

Полимеризация этилена при низком давлении значительно проще в аппаратурном оформлении и дает более высокую конверсию, чем при высоком давлении, но имеет следующие недостатки: необходимость применения большого количества растворителей и их регенерации; применение легко взрывающегося катализатора и необходимость его синтеза; необходимость отмывки катализатора и меньшая чистота полимера.

Методом низкого давления получают полиэтилен высокой плотности (ГОСТ 16338—77). Его выпускают в чистом виде (базовые марки), а также в виде композиций с добавками полимерными и непolyмерными (в том числе с красителями и стабилизаторами). Базовые марки полиэтилена имеют вид порошка, а композиции на их основе — порошка или гранул одинаковой геометрической формы, с размером в любом направлении 2—5 мм. Применяют его там же, где и полиэтилен низкой плотности. Плотность всех сортов этого полиэтилена (высшего, 1-го и 2-го) должна быть 951—952 кг/м<sup>3</sup> с допуском ±3 кг/м<sup>3</sup>.

## Основные свойства полиэтилена:

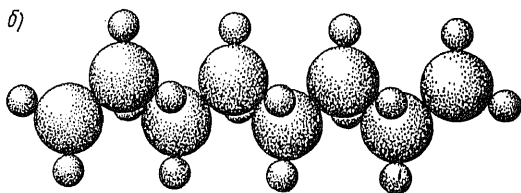
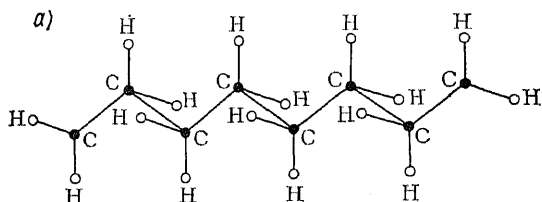
Температура плавления, °С	125—135
Модуль упругости при изгибе, МПа	600—850
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	20—38
Коэффициент объемного расширения в интервале от 0 до 50° на 1°С	0,0003
Твердость по Бринеллю, МПа	45—59
Усадка при литье, %	2—3
Водопоглощение за 30 сут, %	0,03—0,04

**Охрана труда.** По пожарной опасности цеха синтеза катализатора, полимеризации, разложения и отмывки катализатора, сушки полимера относятся к категории А. Технологическое оборудование процессов получения сесквигалоида и алюминийорганического катализатора, гашения шлама, а также хранения и подготовки металлического натрия размещают в отдельных кабинах, имеющих легкосбрасываемое покрытие, обособленную систему вентиляции и самостоятельный выход наружу. Аппараты процесса полимеризации и сборники цеха разложения и отмывки катализатора следует размещать на открытых площадках, оборудованных барьерами во избежание свободного растекания бензина и циклогексана при аварии.

Все аппараты, содержащие бензин, циклогексан, метанол, сесквигалонд, металлоорганические катализаторы, находящиеся под защитой азота, оборудуются дыхательными клапанами. Сообщение аппаратов с атмосферой осуществляется через гидравлические масляные затворы.

Все аппараты и трубопроводы должны быть оборудованы автоматическими средствами защиты, контроля и регулирования процессов и надежно заземлены. Трубопроводы и аппараты периодически должны очищаться и проверяться на прочность и герметичность. Электрооборудование во всех цехах должно применяться

взрывозащищенное класса В-1а для закрытых помещений и класса В-1 — для открытых установок.



### 4. Свойства и применение полиэтилена

Молекулы полиэтилена имеют плоскую зигзагообразную структуру обычной парафиновой цепи, отвечающей формуле  $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$  с небольшим числом боковых

Рис. 20. Строение молекул полиэтилена:

а — схема строения; б — модель молекулы полиэтилена (большие шары — атомы углерода, маленькие — водорода)

ответвлений и наличием на концах цепи двойных связей. Схематическое строение молекул полиэтилена показано на рис. 20.

В зависимости от условий и механизма полимеризации молекулы полиэтилена имеют различные цифровые значения молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, степени разветвленности, количества двойных связей и т. д. Это хорошо видно из данных, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Показатели, характеризующие строение цепи полиэтилена

Наименование	Полиэтилен низкой плотности	Полиэтилен высокой плотности
Молекулярная масса	10 000—50 000	80 000—400 000
Разветвленность (число групп $\text{CH}_3$ на 1000 атомов углерода)	21,6	5,0
Число двойных связей на 1000 атомов углерода	0,4—0,6	0,4—0,7
Степень кристалличности, %	55—64	85—87

Полиэтилен обладает кристаллической структурой, аналогичной структуре нормальных парафинов, например  $\text{C}_{61}\text{H}_{124}$  и др. Но наряду с кристаллической фазой всегда имеется аморфная, представляющая недостаточно упорядоченные участки молекул. Кристаллическая фаза состоит из участков с упорядоченным расположением молекул размером до 100Å, основой которых являются кристаллиты. Они представляют элементарную ячейку орторомбической системы, содержащей четыре метиленовых группы с характерным расстоянием между цепями 4,3 Å, что соответствует лежащей в одной плоскости зигзагообразной цепи углеродных атомов с расстоянием между ними 1,54 Å. Размеры элементарной кристаллической ячейки равны: 7,4; 4,93 и 2,534 Å (период идентичности).

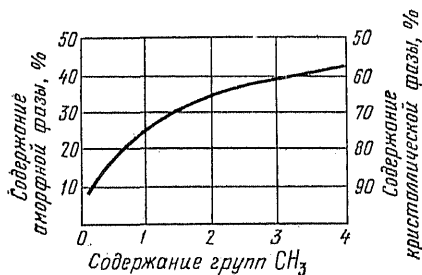


Рис. 21. Зависимость кристалличности полиэтилена от степени разветвленности (содержание  $\text{CH}_3$ -групп на 100 атомов С)

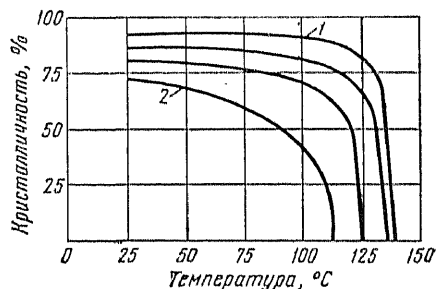


Рис. 22. Зависимость кристалличности полиэтилена от температуры: 1 — линейного; 2 — сильно разветвленного

Длина молекул полиэтилена достигает 1000 Å и они могут проходить через 10—20 кристаллических областей. Степень кристалличности зависит от способа получения полиэтилена (см. табл. 2 и рис. 21) и температуры (рис. 22).

Полиэтилен представляет собой твердый белый роговидный продукт. Физические свойства полиэтилена определяются его химиче-

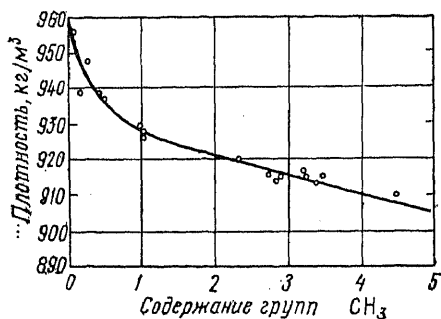


Рис. 23. Зависимость плотности полиэтилена от содержания групп  $\text{CH}_3$  (на 100 атомов С)

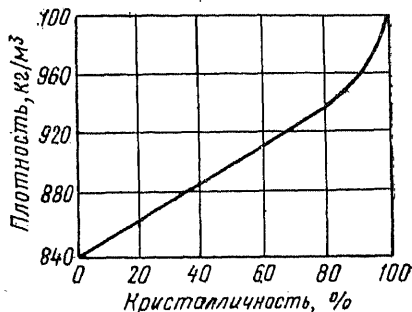


Рис. 24. Зависимость плотности полиэтилена от степени кристалличности

ской структурой, в основном его молекулярной массой и разветвленностью. Полиэтилен, полученный различными способами, имеет несколько различные физические свойства.

Полиэтилен — один из наиболее легких полимеров. Его плотность ( $913\text{—}952\text{ кг/м}^3$ ) зависит от молекулярной массы, разветвленности (рис. 23) и степени кристалличности (рис. 24).

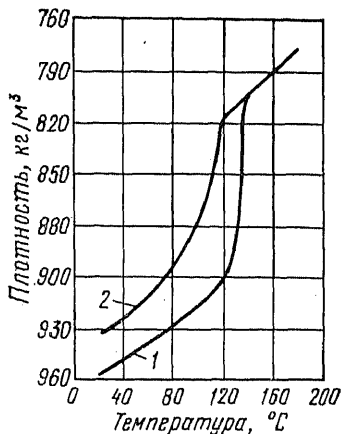


Рис. 25. Зависимость плотности полиэтилена от температуры:

1 — полиэтилен высокой плотности; 2 — полиэтилен низкой плотности

Физико-механические свойства полиэтилена также являются функцией молекулярной массы, разветвленности и степени кристалличности и, следовательно, зависят от способа получения. В тонких пленках полиэтилен (особенно низкой плотности) обладает большой гибкостью и пластичностью, а в толстых листах приобретает жесткость. Физико-механические свойства полиэтилена резко зависят от температуры. При изменении температуры меняется степень кристалличности (см. рис. 22), плотность (рис. 25) и все другие физико-механические показатели. С повышением температуры прочность полиэтилена снижается. Водопоглощение полиэтилена незначительно и составляет  $0,03\text{—}0,04\%$  за 30 сут. Он

обладает хорошей морозостойкостью благодаря низкой температуре стеклования аморфной фазы. Коэффициент термического расширения полиэтилена находится в следующих пределах: линейного (в интервале температур 0—100°) —  $2,2 \cdot 10^{-4}$  —  $5,5 \cdot 10^{-4}$  1/°С; объемного (50—100°С) —  $6,7 \cdot 10^{-4}$  —  $16,5 \cdot 10^{-4}$  1/°С. Морозостойкость (температура хрупкости) ниже —70°С.

Полиэтилен отличается хорошей химической стойкостью к действию большинства кислот, щелочей и растворителей, но, обладая определенной степенью разветвленности и имея некоторое количество третичных атомов углерода, характеризуется повышенной чувствительностью к окислению и старению. Поэтому в полиэтилен часто вводят стабилизаторы, например дибутил- $\mu$ -крезол и 4,4'-тио-бис-(6-трет-бутил- $\mu$ -крезол) и другие, которые замедляют процессы окисления и старения. Хорошие результаты получаются при введении в полиэтилен 2% сажи, что увеличивает срок службы полиэтилена в атмосферных условиях в 30 раз.

Полиэтилен с введенным в него стабилизатором называется стабилизированным. Полиэтилен может быть окрашен различными красителями и пигментами в расплаве в смесителе, сухим способом путем перемешивания порошка полимера и пигмента в смесителе при обычной температуре, вальцеванием полимера с красителями или пигментом с последующей грануляцией и т. д. Красители и пигменты применяют органические — синий атрихиноповый, зеленый фталоцианиновый, ярко-красный 4Ж и т. д. в количестве от 0,005 до 0,2% и неорганические — двуокись титана, окись хрома, кадмий лимонный, сажа газовая и т. д. в количестве от 0,2 до 3%.

Полиэтилен низкой плотности применяют для изготовления гидроизоляционных пленок и плит, труб и арматуры к ним, различных изделий — профилей, арматуры, болтов, бачков и т. д.

Полиэтилен низкой плотности выпускают нескольких марок в виде гранул с насыпной объемной массой не менее 500 кг/м<sup>3</sup>. В основу классификации положен «индекс расплава» — величина, зависящая от молекулярной массы полимера и определяемая количеством полиэтилена, проходящим в течение 10 мин при 190°С через стандартный капилляр диаметром 2,095 мм и длиной 8 мм под нагрузкой 21,6 Н (2,16 кгс).

Для производства строительных материалов и изделий полиэтилен высокой плотности находит применение для получения высокопрочных изделий, изготовленных экструзией и прессованием (профили, блоки, листы и т. д.); прочная пленка, получаемая методом раздува; технические изделия, изготавливаемые экструзией, выдуванием и литьем под давлением; покрытие бумаги, ткани и других изделий, изготовленных литьем под давлением.

Полиэтилен высокой плотности выпускают нескольких марок — в виде гранул с насыпной объемной массой 500—550 кг/м<sup>3</sup> или в виде белого порошка с объемной массой 110—380 кг/м<sup>3</sup>. Маркирование партий ведут по индексу расплава при нагрузке 50 Н.

Для изготовления строительных материалов и изделий используют следующие марки полиэтилена высокой плотности: 20106-001

и 20206-002 — плиты, фитинги и другие изделия, изготовляемые методом прессования; 20406-007 и 20606-012 — трубы, листы, профили и другие изделия, получаемые методом экструзии; 20906-040 — литьевые изделия, тонкостенные экструзионные изделия и фитинги; 21006-075 — литьевые изделия для нанесения на бумагу и другие материалы.

Порошкообразный полиэтилен высокой плотности с успехом используют для создания защитных покрытий на металлических поверхностях путем газопламенного напыления или погружения нагретых деталей в порошкообразный полиэтилен.

Изделия из полиэтилена всех видов легко свариваются с помощью сварочных прутков или стыковым методом.

### ГЛАВА III

## ПОЛИПРОПИЛЕН

Полипропилен  $[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-]_n$  получают полимеризацией

пропилена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ .

Промышленный выпуск полипропилена впервые организовала итальянская фирма «Монтекатини» в конце 1957 г. В настоящее время большие промышленные мощности введены в строй во многих странах, в том числе в СССР.

### 1. Сырье и получение полипропилена

Пропилен выделяют из газов крекинга нефти или нефтепродуктов. Создавая нужные условия крекинга, а именно: давление, температуру, продолжительность процесса и применяя требуемый катализатор, можно направить деструкцию углеводородов, входящих в состав нефти, в сторону образования преимущественно пропилена и этилена. Выделение из смеси пропилена и очистка его осуществляются методом глубокого охлаждения.

Пропилен — это бесцветный горючий газ со слабым запахом. Молекулярная масса его 42,078, температура плавления — 185,25°C, температура кипения — 47,70°C, температура самовоспламенения — 455°C, пределы взрываемости в смеси с воздухом — 2,0—11,1% (объемных). В газах крекинга нефти он содержится в количестве 5—18% (по массе). Пропилен весьма реакционноспособен и легко присоединяет по двойным связям разнообразные соединения.

В промышленности полипропилен получают полимеризацией пропилена в растворителе (бензине, гектане, пропане) при давлении 1—4 МПа (в зависимости от применяемого растворителя). Реакция идет при 70°C в присутствии каталитического комплекса  $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3$ . Максимальная активность катализатора при молярном отношении  $\text{AlR}_3 : \text{TiCl}_3 > 3 : 2$ . Степень кристалличности полипропилена зависит от размера частиц катализатора. Активность наибо-

лее часто применяемого каталитического комплекса  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_3$  уменьшается в присутствии кислорода воздуха или следов влаги, поэтому полимеризацию производят в атмосфере азота, используя тщательно осушенные растворитель и пропилен.

Представление о процессе полимеризации пропилена при низком давлении дает схема на рис. 26. В аппаратах 1 и 2 пригото-

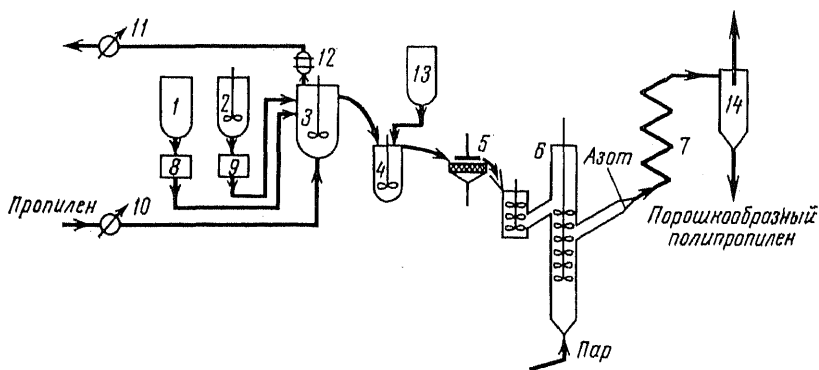


Рис. 26. Схема полимеризации пропилена при низком давлении:

1, 2 — сборники компонентов катализатора; 3 — реактор полимеризации; 4 — аппарат для разложения каталитического комплекса; 5 — тарельчатый фильтр; 6 — отводная колодка; 7 — сушилка для порошкообразного полимера; 8, 9 — дозирующие насосы; 10, 11 — расходомеры мономера на входе и выходе из реактора; 12 — конденсатор; 13 — сборник промывного агента; 14 — циклонный сепаратор

ляют катализатор. Компоненты катализатора дозируются насосами 8 и 9 и попадают в заданном соотношении в полимеризатор 3, куда одновременно поступает и мономер. Тепло полимеризации отводят за счет охлаждения стенок реактора или охлаждающим змеевиком. Образующаяся суспензия полимера самотеком поступает в сборник 4, в котором находится спирт (высший) для прекращения полимеризации и разложения катализатора. Затем производят фильтрацию полимера и удаление остатков растворителя острым водяным паром. В силу малой плотности полипропилена он всплывает на поверхность воды. После отделения полипропилена от воды 5 и сушки он подвергается окончательной досушке в токе азота 6.

Известен метод производства изотактического полипропилена в присутствии окисно-хромовых катализаторов на алюмосиликате.

Большое внимание уделяют дальнейшему усовершенствованию процесса полимеризации. Так, в Англии был предложен метод полимеризации полипропилена в сжиженных низкокипящих углеводородах (в чистом пропилене, пропане или бутане). При этом упрощается очистка исходных углеводородов, отвод тепла полимеризации за счет теплоты испарения растворителя и появляется возможность высоких скоростей полимеризации.

Ведутся работы в направлении уменьшения количества цирку-

лирующих растворителей в процессе полимеризации. С этой целью предлагается проводить полимеризацию газообразного полипропилена под действием комплексных катализаторов: треххлористого титана + триэтилалюминия, нанесенных на частицы порошкообразного полимера или при температурах выше температуры плавления полипропилена, когда образовавшийся полимер стекает с носителя катализатора.

## 2. Свойства и применение полипропилена

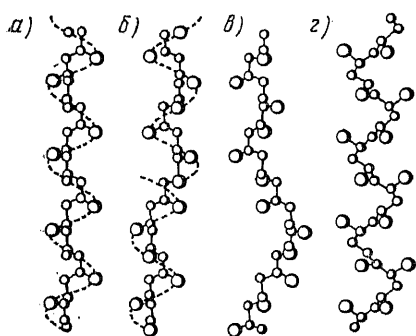
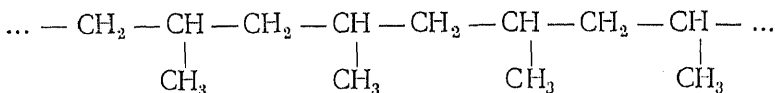


Рис. 27. Полипропиленовые цепочки разных структур:

*а* — изотактической; *б* — стереоблочной;  
*в* — атактической; *г* — синдиотактической

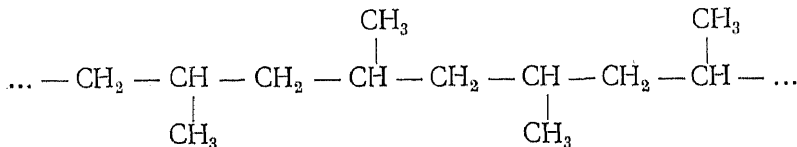
В зависимости от условий проведения процесса полимеризации пропилена получают полимеры с различной молекулярной структурой, которая и определяет их физико-механические свойства. Структуры полипропилена различаются пространственным расположением метильных групп по отношению к главной цепи полимера. Различают следующие структуры полипропилена (рис. 27):

**1. Изотактическая структура** — все группы  $\text{CH}_3$  находятся по одну сторону от плоской цепи



В действительности макромолекулы изотактического полипропилена имеют третичную симметрию, так как группы  $\text{CH}_3$  вдоль главной углеродной цепи располагаются по спирали.

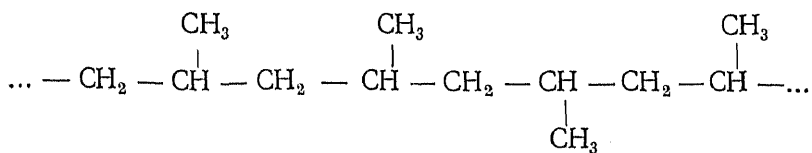
**2. Синдиотактическая структура** — группы  $\text{CH}_3$  располагаются строго последовательно по разные стороны от плоскости цепи



Изотактическая и синдиотактическая молекулярные структуры могут характеризоваться разной степенью совершенства пространственной регулярности.

**3. Атактическая структура** — с неупорядоченным расположением метильных групп





4. Промежуточное положение между атактической и изотактической структурами занимают **стереоблокполимеры**, в макромолекулах которых регулярно чередуются различные по длине изотактические и атактические участки.

Стереизомеры полипропилена существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный материал с высокой текучестью, температурой плавления — около 80°C, плотностью — 850 кг/м<sup>3</sup>, хорошей растворимостью в диэтиловом эфире. Изотактический полипропилен по своим свойствам выгодно отличается от атактического, а именно: он обладает высоким модулем упругости, большей плотностью — 910 кг/м<sup>3</sup>, высокой температурой плавления — 165—170°C и лучшей стойкостью к действию химических реагентов. Стереоблокполимер полипропилена при исследовании с помощью рентгеновых лучей обнаруживает определенную кристалличность, которая не может быть такой же полной, как у чисто изотактических фракций, поскольку атактические участки вызывают нарушение в кристаллической решетке.

Полипропилен обладает ценными свойствами для его разностороннего использования в строительной технике. Основное влияние на свойства полипропилена и строительных изделий из него (труб, пластин, пленок) оказывает молекулярная и надмолекулярная структура в полимерной цепи.

Полипропилен характеризуется весьма сложной молекулярной структурой, так как помимо химического состава мономера, средней молекулярной массы и молекулярного распределения на его структуру большое влияние оказывает пространственное расположение боковых групп по отношению к главной цепи.

В техническом отношении наиболее важен и перспективен изотактический полипропилен. В зависимости от типа и соотношения присутствующих стереоизомеров свойства полипропилена изменяются в широком диапазоне. От молекулярной структуры полимеров зависит способность их переработки теми или иными методами, которые в свою очередь в значительной степени предопределяют свойства готовых изделий.

Ниже дается краткое описание влияния основных структурных параметров на свойства полипропилена.

**Молекулярная масса** полипропилена колеблется в широких пределах — от 35 000 до 150 000. Полимеры с молекулярной массой ниже 35 000 обладают большей хрупкостью.

Различные физико-механические свойства полимера зависят от величины молекулярной массы по-разному. Так, при механических нагрузках, связанных с малыми деформациями или малыми скоро-

стями, с изменением молекулярной массы (у полипропилена с низкой молекулярной массой) такие свойства полимера, как предел текучести, модуль упругости, изменяются незначительно. Показатели механических свойств полипропилена, связанные с большими деформациями, сильно зависят от молекулярной массы. Так, предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, ударная вязкость с уменьшением молекулярной массы снижаются. На указанные свойства влияет также полидисперсность. Последнее объясняется тем, что при высоких деформациях ведущую роль начинают играть атактические аморфные области полимера. Чем больше концов макромолекулярных цепей будет находиться в этих областях, а их концентрация, естественно, возрастает с уменьшением длины макромолекул, тем быстрее осуществляется их взаимное ослабление, сдвиг или удаление друг от друга. Это происходит потому, что они связаны лишь межмолекулярными связями, которые значительно слабее, чем химические связи цепи или силы сцепления, действующие в кристаллических областях.

**Механические свойства** полипропилена зависят от его средней молекулярной массы, полидисперсности и содержания атактической фазы. Последнее определяется взвешиванием остатка полимера после экстракции кипящим *n*-гептаном ( $C_7H_{16}$ ), в котором растворяется атактический полимер. С уменьшением изотактической фазы и, следовательно, с увеличением атактической механические свойства полипропилена ухудшаются.

Молекулярная масса обычно определяется характеристической вязкостью в растворах *o*-ксилола при  $120^\circ\text{C}$ . В качестве показателя молекулярной массы используется индекс расплава. Чем он ниже, тем выше молекулярная масса полимера. Обычно полипропилен имеет индекс расплава  $0,2-5,0$  г/10 мин.

С повышением молекулярной массы механические показатели полипропилена улучшаются (предел текучести и предел прочности при растяжении). Ударная вязкость изотактического полипропилена не может быть определена при  $20^\circ\text{C}$ , так как этот полимер не разрушается в обычных температурных условиях. При более низких температурах, например, она имеет следующие величины: при  $-20^\circ\text{C}$  ударная вязкость составляет  $20-30$  кДж/м<sup>2</sup> и при  $-80^\circ\text{C}$  —  $13-17$  кДж/м<sup>2</sup>.

**Теплофизические свойства.** Изотактический полипропилен резко отличается от атактическо-

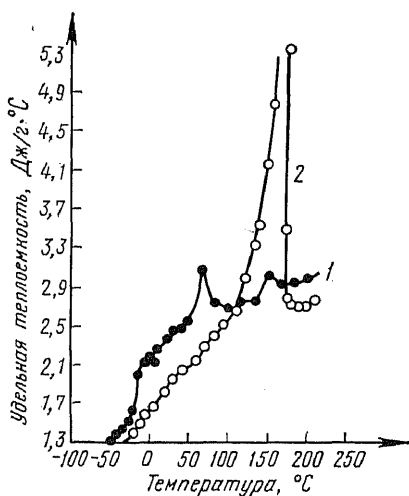


Рис. 28. Зависимость удельной теплоемкости полипропилена от температуры:

1 — атактического; 2 — изотактического

го, причем не только в твердом виде, но и в расплаве. Удельная теплоемкость изотактического полипропилена возрастает линейно при температуре до  $100^{\circ}\text{C}$ , а при более высокой удельная теплоемкость резко возрастает, переходит через крутой максимум в область температуры плавления ( $166^{\circ}\text{C}$ ), а затем падает до относительно постоянной величины примерно  $2,72 \text{ кДж/кг}\cdot^{\circ}\text{C}$  (для расплава). Кривая температурной зависимости удельной теплоемкости для атактического полипропилена имеет более сложную форму (рис. 28).

Вследствие неоднородности молекул и различных размеров кристаллитов температура плавления полипропилена изменяется от  $160$  до  $175^{\circ}\text{C}$ . При отсутствии механического воздействия изделия (трубы) из полипропилена сохраняют форму при температуре  $150^{\circ}$ . На теплоемкость полипропилена оказывает большое влияние наличие примеси и контакт с некоторыми металлами, например медью или ее сплавами. Поэтому при устройстве полипропиленовых трубопроводов для горячего водоснабжения не следует применять фитинги, содержащие медные элементы.

Основные теплофизические свойства полипропилена: удельная теплоемкость при  $20^{\circ}\text{C}$  —  $1,68$ — $1,93 \text{ кДж/кг}\cdot^{\circ}\text{C}$ , коэффициент теплопроводности  $0,14$ — $0,21 \text{ кВт/м}\cdot^{\circ}\text{C}$ , коэффициент линейного расширения в интервале температур  $30$ — $120^{\circ}\text{C}$  —  $(1,1$ — $2,1) 10^{-4}$  и коэффициент объемного расширения  $(4,8$ — $6,0) 10^{-4}$ .

**Химическая стойкость** полипропилена благодаря его парафиновой структуре весьма высока. При нормальной температуре изотактический полипропилен очень хорошо противостоит действию органических растворителей. Однако любое нарушение правильности структуры цепей, проявляющееся в уменьшении степени кристалличности полипропилена, вызывает снижение его стойкости к растворителям. Вследствие плохой растворимости полипропилена исключается возможность склеивания полипропиленовых деталей и получения пленок и защитных покрытий методом полива и нанесения растворов.

Для характеристики химической стойкости различных полимеров, в том числе полипропилена, имеются специальные таблицы, в которых указывается стойкость полимера к реагентам (растворителям, кислотам, щелочам, солям) при различных их концентрациях и температурах. Минеральные и растительные масла даже при длительном их воздействии адсорбируются пропиленом в ничтожно малых количествах.

Все виды полипропилена не поглощают воду, за исключением ничтожной поверхности адсорбции.

**Атмосферостойкость** полипропилена в условиях воздействия солнечного света и повышенной температуры должна быть признана недостаточной, так как в этих условиях полипропилен подвергается деструкции со значительным снижением физико-механических свойств. В целях предотвращения деструкции полипропилена при его термической обработке (нагреве и окислении) и при эксплуатации изделий (пленок, труб) необходимо введение в поли-

пропилен стабилизаторов. Особенно сильно изменяется нестабилизированный полипропилен при воздействии прямого солнечного света, в результате чего полимер и изделия из него становятся хрупкими.

Ультрафиолетовые лучи оказывают сильное окислительное действие, причем введение в полимер антиоксидантов дает ингибирующее действие лишь в течение короткого времени. Наиболее эффективно действуют на полипропилен ультрафиолетовые лучи с длинной волной (300—370 мкм), в результате чего полимер теряет механическую прочность.

На деструкцию полипропилена большое влияние оказывает температура — повышение ее на каждые 10°С почти вдвое ускоряет деструкцию. Хорошим стабилизатором для полипропилена является сажа — введение ее до 2% значительно снижает деструкцию. Для снижения окислительной деструкции полипропилена можно применять также ди(оксифинил)-сульфит в количестве 1—2%. Время хрупкости при 140°С (время, по истечении которого происходит излом пленки из полипропилена при ее полном складывании) составляет 24—40 сут. Полипропилен с введением в него стабилизаторов устойчив от окисления и деструкции даже при нагревании в течение нескольких часов до 300°С.

В строительной технике полипропилен пока не нашел широкого применения, но должен быть отнесен к весьма перспективным материалам как в силу высоких технических свойств, так и ввиду многообразия методов его технологической переработки в изделия (экструзии, литья под давлением, выдувания, прессования и вакуум-формования). К недостаткам полипропилена как сырья для изготовления строительных материалов и изделий относится его плохая склеиваемость. Лишь при применении хлоропреновых клеев достигаются приемлемые результаты, хотя прочность места склеивания уступает прочности самого материала.

Сварка полипропиленовых изделий и материалов дает хорошие результаты и осуществляется горячей струей воздуха или азота, нагретого до 220°С.

Для повышения ударной вязкости строительных изделий следует применять полипропилен с нужным индексом расплава и совмещать его с синтетическими каучуками, полиизобутиленом и бутилкаучуком.

Из полипропилена изготавливают следующие виды изделий для строительной техники: трубы, пленки, листы, вентиляционные решетки и санитарно-техническое оборудование. Для изготовления труб методом экструзии наиболее пригодны полипропилены с высокой и средней степенью кристалличности, индекс расплава которых лежит в пределах от 0,5 до 3,0. Полипропиленовые трубы выпускают диаметром 25—150 мм. Они более прочны, чем трубы из полиэтилена, значительно более теплостойки, но по морозостойкости уступают полиэтиленовым трубам. Для изготовления полипропиленовых труб может быть применен также метод центробежного литья. Полипропиленовые трубы применяют для горячего водоснаб-

жения и для транспортировки агрессивных жидкостей. Пленки из полипропилена изготавливают экструзией с раздувом и вытяжкой. Они весьма прозрачны и прочны, обладают хорошей свариваемостью, малой водо-, паро- и газопроницаемостью. Применяют их для различных видов изоляции сооружений. Листы из пропиленов изготавливают толщиной до 0,5 мм методом экструзии или прессованием. Применяют для изготовления различных емкостей в санитарной технике, вентиляторов, решеток и пр. Полипропилен можно применять и для защитных покрытий металла путем распыления или погружения.

Аморфный полипропилен используют для изготовления строительных клеев, замазок, уплотняющих мастик и линолеумных пленок.

## ГЛАВА IV

### ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

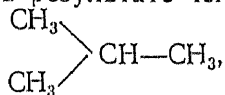
Полиизобутилен является продуктом полимеризации изобутилена  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , молекулы которого, обладая двойной связью и асимметрией, легко полимеризуются. Длина цепей (молекулярная масса) полимера зависит в основном от условий полимеризации, чистоты и концентрации мономера и природы катализатора.

Полиизобутилен с молекулярной массой ниже 50 000 представляет собой жидкость, вязкость которой увеличивается с повышением степени полимеризации. В строительной технике применение находят в основном твердые полиизобутилены, обладающие средней молекулярной массой 100 000—500 000.

#### 1. Сырье и получение полиизобутилена

**Изобутилен.** Основным исходным сырьем для получения полиизобутилена служит изобутилен, извлекаемый из газовых смесей — побочных продуктов при переработке нефти (крекинга и пиролиза нефтяных фракций). Газовую смесь подвергают фракционированию в целях выделения фракции, содержащей кроме изобутилена (10—20%) *n*-бутилены, *n*-бутан, изобутан и другие предельные и непредельные газообразные углеводороды. После выделения изобутилена производят изомеризацию оставшейся смеси, в результате чего

наряду с изобутиленом образуется изобутан



который путем дегидрогенизации дает смесь газов, содержащих изобутилен. Для извлечения последнего из газовых смесей существует ряд химических и физических методов, как, например, выделение с помощью серной кислоты, медных солей, фенолов и других реагентов, а также извлечение путем абсорбции, экстракции, дистилляции, ректификации. Изобутилен должен быть тщательно очищен, так как примеси влияют на ход процесса полимеризации.

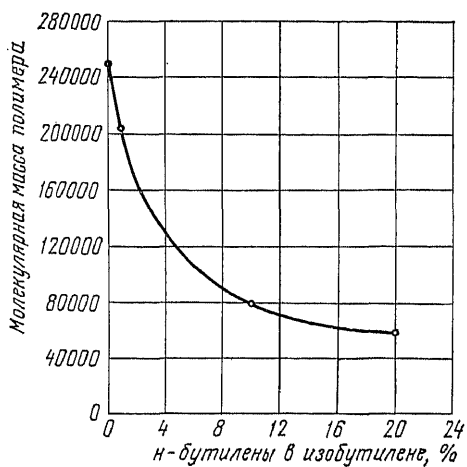


Рис. 29. Влияние н-бутиленов на молекулярную массу полиизобутилена, полученного при 95°C с катализатором  $\text{BF}_3$

На рис. 29 представлено влияние процентного содержания н-бутиленов в исходном изобутилене на молекулярную массу полиизобутилена, полученного при  $-95^\circ\text{C}$  в присутствии фтористого бора.

Изобутилен при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ молекулярной массой 56,1, плотностью 590  $\text{кг}/\text{м}^3$ , температурой воспламенения  $+465^\circ\text{C}$ , температурой плавления  $-140,4^\circ\text{C}$ , температурой кипения  $-6,9^\circ\text{C}$ . При содержании изобутилена 1,7—9,0% (по объему) в воздухе образуется взрывчатая смесь. Хранят и транспортируют изобутилен в жидком виде под давлением в стальных резервуарах.

Изобутилен при вдыхании обладает наркотическим действием, но не вызывает отравления организма.

**Катализаторы.** Катализаторами при получении высокомолекулярного полиизобутилена являются многочисленные неорганические и органические соединения, из которых промышленное применение имеют главным образом галогениды металлов  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$  и др. В табл. 3 приведены результаты полимеризации изобутилена в присутствии различных катализаторов.

Таблица 3

Полимеризация изобутилена в присутствии разных катализаторов

Катализатор	Дозировка катализатора, %	Содержание изобутилена, %	Время полимеризации	Выход полимера, %	Молекулярная масса
$\text{BF}_3$	0,05	10	Доли секунды	10	120 000—150 000
$\text{AlBr}_3$	0,05	20	1—5 мин	70—90	120 000—150 000
$\text{TiCl}_4$	0,12—0,25	30	20—70 мин	35—50	100 000—130 000
$\text{TiBr}_4$	1,0—1,5	30—50	12—18 ч	30—50	70 000—99 000
$\text{VCl}_3$	0,9—1,5	40—50	12—18 ч	0,5—1,5	30 000—50 000
$\text{VBr}_3$	0,6—1,0	50	12—18 ч	0,5—1,5	20 000—30 000
$\text{SnCl}_4$	1,5—4,5	50	17—50 ч	10—18	12 000—25 000

Наиболее активным катализатором является трехфтористый бор, в присутствии которого скорость реакции полимеризации гра-

ничит со взрывной. Регулировка скорости полимеризации производится путем понижения температуры реакционной смеси и концентрации катализатора. Ниже показана зависимость молекулярной массы полимера от температуры реакции в присутствии трехфтористого бора:

Температура, °С	—10	—25	—45	—80	—90	—105
Молекулярная масса	10 000	13 000	25 000	80 000	120 000	220 000

Трехфтористый бор представляет собой бесцветный газ, сжижаемый в температурных интервалах от  $-100$  до  $-127^{\circ}\text{C}$ ; при температуре ниже указанной, он переходит в твердое состояние.

Фтористый бор имеет ряд преимуществ перед другими катализаторами: как газообразное вещество он легко дозируется и смешивается с компонентами, участвующими в полимеризации, путем нагревания быстро удаляется из полимера.

**Растворители.** Для получения высокомолекулярного полиизобутилена реакция должна проходить при пониженной температуре, что осложняется высокой экзотермичностью процесса, так как количество выделяемого тепла составляет около  $42$  кДж/моль. Для уменьшения количества выделяющегося тепла к реакционной смеси добавляют растворители или разбавители. Необходимая для полимеризации низкая температура (около  $-100^{\circ}\text{C}$ ) поддерживается отводом теплоты с помощью хладагентов растворителей и разбавителей.

Применяют внутреннее и наружное охлаждение. При внутреннем охлаждении растворитель или разбавитель одновременно служит и хладагентом, т. е. поступает в реакционную смесь охлажденным и, кроме того, отводит теплоту реакции путем испарения; при наружном охлаждении хладагент действует на реакционную смесь через поверхность охлаждения. В качестве растворителей, разбавителей и хладагентов применяют охлажденные до жидкого состояния этилен, бутилен, этан, бутан и другие предельные углеводороды, а также твердую углекислоту. Для промышленного получения полиизобутилена в качестве растворителя используют этилен ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ).

Количество растворителя влияет на молекулярную массу полимера. Оптимальное содержание изобутилена в растворителе —  $15$ — $30\%$ .

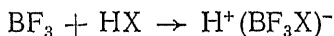
**Ускорители.** Ускорители (сокатализаторы) добавляют в реакционную смесь в небольших количествах ( $0,001$ — $1\%$ ). Они не только ускоряют реакцию, но также снижают потребное количество катализатора и способствуют получению высокомолекулярного полимера. В качестве ускорителей рекомендуются кислоты (серная, азотная, трихлоруксусная, плавиковая и др.), спирты (метиловый, этиловый, бензоловый и т. д.), фенолы, хлористый водород. Актив-

ваторами поляризации в присутствии галогенидов металлов слугит вода, уксусная кислота, третбутиловый спирт и др. Ускорители являются источниками ионов, которые, собственно, и оказывают каталитическое действие при получении полиизобутилена.

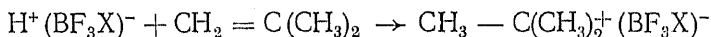
**Стабилизаторы.** Высокомолекулярный полиизобутилен легко поддается деструкции под влиянием солнечного света и повышения температуры, приобретая при этом липкость. В качестве стабилизатора применяют 0,1—5% производных фенола, например третбутилфенолсульфид, которые вводятся после полимеризации. Стабилизирующее действие на первичный полимеризат оказывают также многочисленные соединения, содержащие ароматические и гидроксильные амино- и сульфидогруппы; в некоторых случаях рекомендуется элементарная сера, которая добавляется к полиизобутилену на вальцах или в растворе.

**Механизм полимеризации.** Химизм реакции полимеризации изобутилена с применением в качестве катализатора трехфтористого бора при наличии ускорителя (HX) может быть представлен в такой последовательности.

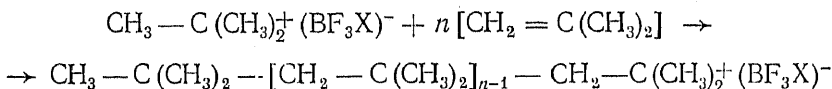
1. Получение протонов взаимодействием катализатора с ускорителем



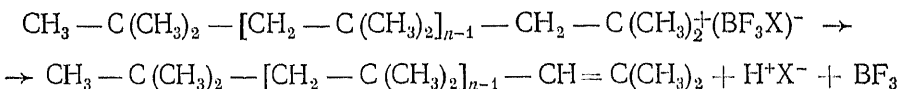
2. Образование вызывающего полимеризацию карбониевого иона (ядра) действием протона на молекулу изобутилена



3. Рост цепи из ядра путем присоединения молекул изобутилена с сохранением положительного заряда на конце цепи



4. Прекращение роста (обрыв) цепи в результате отделения протона при взаимодействии катиона цепи и аниона ускорителя с выделением исходного катализатора



Каждый разрыв главной цепи сопровождается образованием двойных связей в макромолекулах.

**Технология получения полиизобутилена.** На рис. 30 представлена схема установки для полимеризации изобутилена непрерывным способом (процесс на ленте). Чистый изобутилен, предварительно охлажденный до  $-40^\circ\text{C}$ , поступает в змеевик мерника  $\beta$ , где он дополнительно охлаждается жидким этиленом до  $-85$ — $95^\circ\text{C}$ . Жидкий этилен, применяемый для охлаждения изобутилена, поступает сначала с температурой  $-40^\circ\text{C}$  в теплообменник 1. Здесь он еще



охлаждается газообразным этиленом, переходящим после дросселирования из сепаратора 2 в межтрубное пространство, откуда направляется в холодильную установку. Из теплообменника этилен, дросселированный до 0,1 МПа, поступает в сепаратор, где охлаждается в результате испарения некоторой его части при температуре до  $-104^{\circ}\text{C}$  (температура кипения жидкого этилена). Из сепаратора

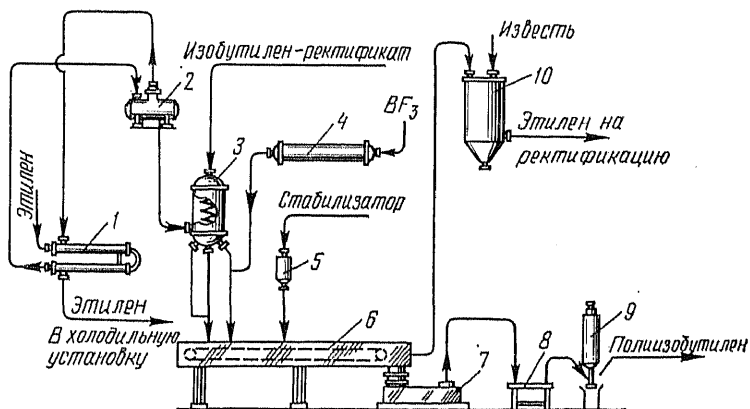


Рис. 30. Схема полимеризации изобутилена

ратора этилен стекает в корпус мерника 3, где охлаждает изобутилен, проходящий по змеевику.

Полимеризация изобутилена осуществляется в непрерывно действующем ленточном полимеризаторе 6, представляющем собой металлический газонепроницаемый короб, в котором движется бесконечная лента, натянутая на два барабана. Ленту (рис. 31) изготовляют из специальной нержавеющей стали толщиной 0,6 мм, ширина ленты — 450 мм, длина пути по горизонтали — около 9 м, скорость движения ленты — 60 м/мин.

На ленту полимеризатора подается смесь равных объемов изобутилена и этилена, причем первый вытекает из змеевика мерника 3 (см. рис. 30), а второй — из его корпуса; обе жидкости смешиваются в трубопроводе. Одновременно из другого трубопровода на ленту полимеризатора поступает жидкий этилен, в котором растворен трехфтористый бор (0,3% от массы изобутилена), дозируемый из мерника 4. При смешении жидкостей процесс полимеризации совершается в течение нескольких секунд и на ленте образуется слой полиизобутилена толщиной около 20—30 мм.

В описанных условиях исходный изобутилен полимеризуется на движущейся ленте почти полностью; выделяющаяся при этом теплота полимеризации отводится в результате испарения жидкого этилена. Газообразный этилен, выходящий из полимеризатора вместе с небольшим количеством незаполимеризовавшегося изобутилена и газообразного трехфтористого бора, направляется в колон-

ну 10, содержащую негашеную известь, которая очищает его от остатков катализатора; после ректификации отработанный этилен снова возвращается в холодильный цикл. Регенерация трехфтористого бора, нейтрализованного негашеной известью, не производится.

Для предотвращения деполимеризации полиизобутилена при нагревании на ленту полимеризатора непрерывно поступает из мер-

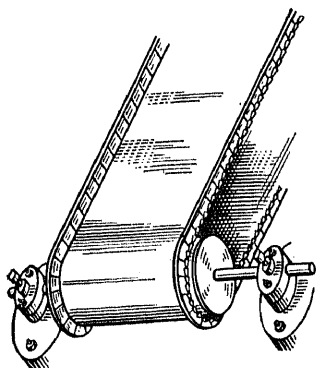


Рис. 31. Лента полимеризатора

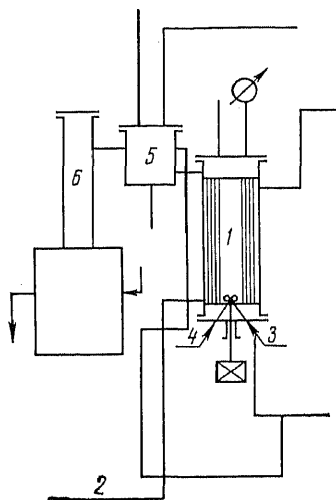


Рис. 32. Схема получения полиизобутилена в смесителе

ника 5 стабилизатор, в качестве которого обычно применяют 20%-ный раствор третбутилфенолсульфида в низкомолекулярном полиизобутилене. По пути движения ленты образовавшийся полиизобутилен дегазируется и поступает в смеситель 7, обогреваемый глухим паром под давлением 1,2 МПа. Здесь полимер нагревается, смешивается и дополнительно дегазуется. Из смесителя полимер выходит нагретым до 100°C, режется специальным ножом на куски, которые транспортер подает на упаковку. На транспортере и стеллажах 8 куски полимера охлаждаются обдуванием воздухом, после чего с помощью пресса 9 их упаковывают в мешки, на которых указываются марки полимера. Так, полиизобутилен марки П-200 имеет среднюю величину молекулярной массы от 175 000 до 225 000.

Известен также способ получения полиизобутилена в смесителе (рис. 32). Реактором полимеризации является мешалка 1 с рубашкой и внутренними карманами для охлаждения реакционной смеси с помощью жидкого этилена, поступающего по трубопроводу 2. Реактор снабжен высокооборотным винтом, обеспечивающим интенсивное перемешивание компонентов и затем смеси в вертикальном направлении. Исходный мономер — изобутилен, смешанный с

метилхлоридом, и раствор катализатора (треххлористого алюминия) в метилхлориде подаются в реактор снизу через дюзы 3 и 4. Энергичное перемешивание и циркуляция смеси обеспечивают отвод тепла, образующегося при полимеризации через охлаждающие поверхности.

Для получения мелкозернистой текучей кашицы полимера необходимо в реакторе поддерживать температуру до  $-80$  до  $-85^{\circ}\text{C}$ . Продукты полимеризации, полученные в виде высокодисперсной суспензии, перетекают из реактора в промежуточную емкость 5 и затем в дегазатор 6, где кроме обработки горячей водой подвергаются действию пара. Для предотвращения деструкции полимера в дегазатор вводят стабилизатор, в качестве которого применяют производные фенола, например третбутилфенолсульфид. К продуктам полимеризации во избежание агломерации частиц в дегазаторе одновременно добавляют диспергирующие и эмульгирующие вещества — стеариновую кислоту, стеарат цинка или жирные соли других двухвалентных металлов.

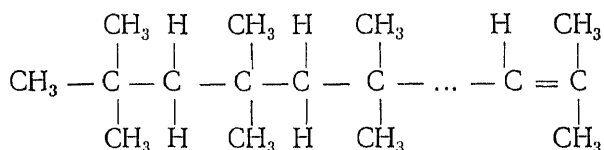
Транспортная линия, ведущая из реактора в дегазатор, во избежание образования комков и забивания линии снабжена рубашкой для охлаждения до температуры  $-85^{\circ}\text{C}$ . Однако в процессе работы происходит прилипание полимеризата к стенкам аппаратуры, и установку периодически следует останавливать для очистки. Последнюю осуществляют с помощью растворителей или жидкостей, обладающих сильной смачивающей способностью к материалу стенок реактора; отделившиеся от стенок частицы полиизобутилена вымываются из реактора той же жидкостью.

В дегазаторе удаляются летучие компоненты реакционной смеси, и продукты полимеризации, полученные в виде водного шлама, подвергаются дальнейшей обработке, состоящей из удаления катализатора, непрореагировавшего сырья, растворителя и хладагентов. Катализатор или его раствор можно удалить в виде нижнего слоя после отстаивания; остаток катализатора отмывают водой и щелочью, а полимер сушат и ректифицируют. Катализатор также можно разложить или нейтрализовать в реакционной смеси и продукты разложения отогнать острым паром. Известно много реагентов для разложения катализатора: спирты — метиловый, этиловый, изоприловый, и др.; эфиры, ацетон, фурфурол, ацетальдегид, водные и спиртовые растворы щелочи, аммиак, кислоты и др.

В процессе получения высокомолекулярного полиизобутилена в мешалке катализатор не регенерируют, так как его повторно не используют. Водную суспензию из дегазатора пропускают через барабанный фильтр. Осадок полимера после промывки на фильтре водой или слабым раствором щелочи поступает на отжимные вальцы для удаления воды. Далее полиизобутилен сушат в специальных камерах, гомогенизируют на вальцах и фитильном прессе, затем охлаждают и упаковывают.

## 2. Свойства и применение полиизобутилена

Высокомолекулярный полиизобутилен при нормальной температуре представляет собой каучукообразный эластичный материал, практически бесцветный, не обладающий запахом и физиологически безвредный. Строение его молекул можно представить следующей структурной формулой:



В обычном состоянии полиизобутилен имеет аморфную структуру, при растяжении он легко кристаллизуется, давая четкую рентгенограмму ориентированных кристаллитов. Кристаллическая фаза сохраняется лишь в растянутом полимере и переходит опять в аморфную при сокращении образца.

В отличие от каучуков полиизобутилен не способен к реакции вулканизации («сшивке» микромолекул). Он обладает рядом ценных свойств: так же легок, как и полиэтилен, водостоек и устойчив к агрессивным средам. При нормальной температуре на него не действуют кислоты, щелочи, соли галоидов, а также низшие спирты, кетоны, сложные эфиры и другие полярные растворители. Сравнительно легко растворяется в нефтяных, ароматических углеводородах (бензоле, толуоле и т. п.), сероуглероде, хлорированных углеводородах, минеральных маслах, набухает в жирах и растительных маслах.

Высокая эластичность и морозостойкость (в сравнении с полиэтиленом) может быть объяснена действием метильных замещающих групп, в присутствии которых увеличиваются расстояния между макромолекулами и поэтому ослабляется их взаимодействие.

Полиизобутилен устойчив к кислороду в рассеянном свете и при нормальной температуре, но нестабилен в присутствии кислорода на солнечном свете и при ультрафиолетовом облучении. При повышенной температуре легко окисляется азотной кислотой и другими окислителями. При температуре 110—130°C кислород воздуха окисляет полимер, что сопровождается деструкцией молекул. Нагревание до 100°C придает полиизобутилену пластичность, он легко формируется при 180—200°C, а при 350—400°C разлагается с образованием маслянистых и газообразных продуктов.

Физические показатели высокомолекулярного полиизобутилена:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	910—930
Предел прочности при растяжении, МПа	6—7
Относительное удлинение, %	1000—2000
Водопоглощение, %	0,05
Температура хрупкости, °С	—50
Температура стеклования, °С	от —60 до —75
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	0,11—0,14

Ценным свойством полиизобутилена является его способность воспринимать различные наполнители в большом количестве — до 90%. Введение активных наполнителей (сажи, графита, талька) увеличивает прочность и жесткость композиций, уменьшает текучесть, но при этом снижает стойкость полимера к свету и атмосферному кислороду.

Отечественная промышленность выпускает четыре марки полиизобутилена, различающихся по величине молекулярной массы:

Марка	Молекулярная масса
П-200 и П-200Н	225 000—175 000
П-155 и П-155Н	174 000—135 000
П-118 и П-118Н	134 000—100 000
П- 85 и П- 85Н	99 000— 70 000

Качественные показатели полиизобутилена регламентируются ГОСТ 13303—67.

В строительной технике полиизобутилен применяют в производстве гидроизоляционных материалов (например, известного под названием ГМП — гидроизоляционного материала с полиизобутиленом), разнообразных герметизирующих материалов для герметизации горизонтальных и вертикальных стыков в крупнопанельных зданиях, как антикоррозийный материал при строительстве химических предприятий в виде футеровочных листов.

Возможно применение его в виде гидроизоляционных пленок, прокладочных материалов для фундаментов, создания гидроизоляционных мембран, а также линолеумных клеев (марки П-155 и П-200).

## Г Л А В А V

### ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Поливинилхлорид имеет широкое применение в технологии строительных полимерных материалов. Получают его полимеризацией винилхлорида ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ).

#### 1. Сырье и получение поливинилхлорида

**Основное сырье.** *Винилхлорид* (хлористый винил) в нормальных условиях представляет собой газообразное бесцветное вещество, обладающее эфирным запахом.

Конденсация газа в прозрачную жидкость происходит при температуре  $-13,9^\circ\text{C}$ , замерзает хлористый винил при температуре  $-159,7^\circ\text{C}$ . Скрытая теплота испарения жидкости — 360 кДж/кг, вязкость (при  $-20^\circ\text{C}$ ) — 2,81 МПа·с, плотность — 970 кг/м<sup>3</sup>. При давлении 0,1—0,2 МПа и нормальной температуре винилхлорид сохраняется в жидком виде. Критическое давление 5,22 МПа, температура  $+142^\circ\text{C}$ , взрываемость смеси с воздухом 4—21,6% (по объему), температура самовоспламенения  $+545^\circ\text{C}$ . Молекулярная масса ви-

нилхлорида 62,5. Технически чистый мономер содержит 99,9% винилхлорида, примесь является ацетилен и его высшие гомологи.

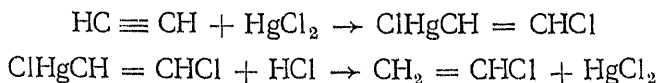
*Дихлорэтан* легко растворяет винилхлорид, последний растворим также в ароматических и алифатических углеводородах, ацетоне и этиловом спирте. Винилхлорид действует на организм человека как наркотик, поэтому содержание его в воздухе производственных помещений не должно превышать 0,03 мг/л. Винилхлорид взрывоопасен и при хранении и транспортировке требует соблюдения особых мер предосторожности. Как правило, хранят его в стальных емкостях, заполняемых до 85% вместимости, при температуре до  $-20^{\circ}\text{C}$  и ниже. Аппаратура, соприкасающаяся с мономером, не должна содержать меди во избежание образования взрывчатых ацетиленидов меди.

Известно много способов получения винилхлорида: из ацетилена, дихлорэтана, этилена и этана.

В настоящее время получение винилхлорида как в СССР, так и за рубежом основывается на использовании *ацетилена*, полученного из карбида кальция. Метод получения винилхлорида из ацетилена состоит в присоединении хлористого водорода по уравнению  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl}$ . Процесс гидрохлорирования может осуществляться в газовой и жидкой фазах.

Для проведения непрерывного процесса газофазным методом служит трубчатый аппарат, в который поступают очищенные и высушенные реагенты в молярном соотношении ацетилена и хлористого водорода 1:1,1. Катализатор, в качестве которого применяют хлорную ртуть, нанесенную на активированный уголь, помещают в трубки реактора. Температура экзотермической реакции гидрохлорирования ацетилена поддерживается в пределах от 160 до  $220^{\circ}\text{C}$  с помощью нагретого масла, циркулирующего в межтрубном пространстве. Винилхлорид, выходящий из реактора, очищается от хлористого водорода промыванием водой и раствором щелочи (10%-ным), после чего высушивается в колонне (твердым KOH) и конденсируется охлаждением. Затем на ректификационной установке производится отделение от мономера побочных продуктов реакции и ацетилена. Достоинством этого метода получения винилхлорида является высокая степень использования сырья — 97% по ацетилену и 90% по хлористому водороду. Кроме того, этот метод позволяет легко осуществить непрерывный процесс и обеспечивает получение винилхлорида весьма высокой чистоты (до 99,9%).

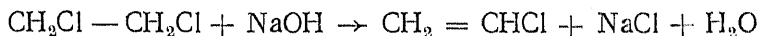
Процесс гидрохлорирования в жидкой фазе осуществляется в закрытом реакторе при температуре  $20-25^{\circ}\text{C}$  пропуская ацетилен через концентрированный водный раствор соляной кислоты, содержащий катализатор. В качестве катализатора применяют полухлористую медь или сулему. Хлористый аммоний и хлориды щелочноземельных металлов вводят для повышения растворимости катализаторов. Через раствор катализатора в воде пропускают ацетилен и хлористый водород. Взаимодействие реагентов в растворе сулемы можно представить следующими уравнениями:



После нейтрализации и сушки реакционных газов из них выделяется винилхлорид с помощью фракционирования или абсорбции.

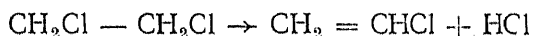
Из дихлорэтана хлористый винил получают омылением щелочью или путем пиролиза.

Действие водного раствора (42%-ного) едкой щелочи на дихлорэтан протекает по уравнению



Дегидрохлорирование дихлорэтана проводят в присутствии метилового спирта при температуре 60—70°C и давлении 0,3 МПа в цилиндрическом реакторе с обратным холодильником и мешалкой. Процесс ведется периодически и продолжается 5—6 ч. При ректификации винилхлорида выделяют образовавшиеся в процессе его производства побочные продукты (ацетилен, ацетальдегид, винилиденхлорид, этиленгликоль и др.), которые в дальнейшем могут быть использованы почти полностью.

Пиролитическое разложение дихлорэтана в целях получения винилхлорида происходит по уравнению



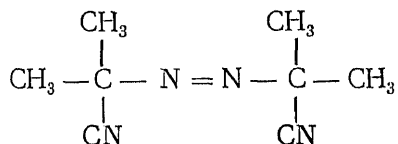
Термический пиролиз дихлорэтана осуществляется при температуре 480—500°C в реакторе, представляющем собой две трубы (диаметром 100 и 70 мм), вставленные одна в другую. Внизу внутренней трубы имеются газовые горелки для обогрева реактора. Дегидрохлорирование дихлорэтана происходит в пространстве между трубами, откуда газы поступают через смолоотделитель и холодильник в абсорбент.

Винилхлорид извлекается дихлорэтаном, а затем отгоняется из раствора и подвергается очистке. Примеси, остающиеся в сыром винилхлориде, поглощаются при очистке серной кислотой. Последующая промывка водой и конденсация дают жидкий продукт, содержащий 94—95% хлористого винила, 4—5% дихлорэтана и около 1% примесей (ацетилена, этилена, высших олефинов и воды). Хлористый водород, выделяющийся при пиролизе, может быть использован для гидрохлорирования ацетилена при получении из него винилхлорида описанным выше методом. Получение хлористого винила пиролизом дихлорэтана не требует расхода щелочи и спирта и может производиться непрерывно при полной автоматизации процесса.

Каталитический пиролиз ведут при более низкой температуре (до 400°C) пропусканием паров дихлорэтана над пемзой, каолином или активированным углем, а также с применением катализаторов, в качестве которых используют хлориды и окислы металлов — алюминия, железа, олова, титана и др.

**Дополнительное сырье.** Наиболее распространенными *инициаторами* для производства поливинилхлорида являются: *динитрил азодиизомаасляной кислоты, перекиси бензоила и водорода, персульфат аммония и др.* Эти инициаторы выпускаются в широких промышленных масштабах.

Динитрил азодиизомаасляной кислоты  $C_8N_4H_{12}$  представляет собой белый кристаллический порошок, молекула которого имеет следующую структуру:



Это вещество огнеопасно и при нагревании выше  $80^\circ\text{C}$  разлагается с выделением газов. Нерастворимо в воде, но растворяется в ацетоне, эфире, спирте и плавится при температуре не ниже  $98^\circ\text{C}$ .

Перекись бензоила  $(C_6H_5COO)_2$  в сухом состоянии является взрывчатым веществом, вспыхивающим со взрывом при нагревании, трении, ударе и действии концентрированной серной кислоты. Бесцветные кристаллы перекиси бензоила плавятся с разложением при  $108^\circ\text{C}$ , дальнейшее нагревание приводит к взрыву. Вещество нерастворимо в воде, но растворяется в ацетоне, дихлорэтане, бензоле, толуоле, серном эфире, ледяной уксусной кислоте, горячем спирте. Сырьем для получения перекиси бензоила служит бензойная кислота.

Перекись водорода  $H_2O_2$  применяют в виде 28—30%-ного водного раствора.

Персульфат аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ , образующий бесцветные или зеленоватые кристаллы, разлагается при повышении температуры с улетучиванием продуктов разложения при длительном нагревании. Получают его как промежуточный продукт при электрохимическом способе выработки перекиси водорода.

Скорость реакции полимеризации с применением нерастворимой в воде перекиси бензоила незначительна; повышение концентрации инициатора в данном случае ограничено (не более 0,5% от массы мономера) ввиду чрезмерного выделения тепла при ускорении реакции этим способом. Более эффективным инициатором является динитрил азодиизомаасляной кислоты, продукт распада которого дает при омылении растворимые в воде вещества, легко удаляемые из полимера промывкой.

Из многочисленных *эмульгаторов* в производстве поливинилхлорида наибольшее применение имеют *желатина, некаль, мепазин и сульфанола*. Применение технической желатины в количестве 0,5% от массы мономера обеспечивает хорошую дисперсность поливинилхлорида и нормальную продолжительность процесса. Недостатком желатины является ее способность адсорбироваться поливинилхлоридом, что ухудшает термостабильность полимера и приводит к структурообразованию при переработке. Желатина представляет



собой продукт вываривания в воде отходов мясной промышленности (шкур, костей и т. п.); она легко набухает в холодной воде и растворяется в ней при нагревании. Желатина гигроскопична и содержит в сухом состоянии 12—16% влаги.

Некаль  $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na$  представляет собой смесь натриевых солей бутилнафталиносульфонокислот и содержит в техническом продукте 65—80% активного вещества. Сырьем для производства некаля служит нафталин. Транспортируют водный раствор некаля в гумированных цистернах.

Мапазин К  $(C_nH_{2n-1}SO_3Na)$  представляет собой натриевую соль мапазиносulфонокислоты. Получают из специальной фракции синтетического бензина.

Эмульгатор МК содержит 65%, а получаемая дополнительным упариванием марка Е-30 — не менее 92% мапазинсульфоната. Чешуйки эмульгатора Е-30 имеют светло-желтый цвет, плавятся при 69—80°C.

Сульфонол  $C_nH_{2n+1}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_3Na$  является натриевой солью алкилбензолсульфонокислоты и получается из фракции керосина с температурой кипения 200—240°C или из тетрамера пропилена. Выпускают сульфонол в виде порошка, чешуек или пасты.

**Получение.** Полимеризация винилхлорида в присутствии перекиси, проводимая в блоке или в водной эмульсии, протекает быстрее в атмосфере азота, чем в воздухе. Эта реакция очень чувствительна к различным примесям. Ацетилен, метиловый спирт, соляная кислота замедляют скорость процесса, а стирол, анилин прекращают ее. При полимеризации винилхлорида в растворе обычно уменьшается скорость реакции и молекулярная масса полимера. В ряде случаев растворитель оказывает влияние на расположение звеньев вдоль цепи полимера. В большинстве растворителей (метиловый и этиловый спирты, бензол) поливинилхлорид по мере образования из мономера выпадает из раствора. Выпавший полимер достаточно чист и почти не содержит инициатора, а также низкомолекулярных фракций. При полимеризации винилхлорида могут происходить вторичные процессы, приводящие к изменению первоначально образовавшегося полимера. Если процесс полимеризации протекает при температуре выше 75°C и образовавшийся вначале полимер долго остается нагретым, то возможно отцепление от полимера хлористого водорода. Если полимеризацию производить при температуре ниже 70°C, то содержание хлора в полученных продуктах близко к теоретическому.

Механизм полимеризации винилхлорида в блоке, т. е. в жидкой фазе, в присутствии инициаторов хорошо изучен. Результаты проведенных исследований показали, что полимеризация протекает по обычному радикально-цепному механизму и имеет две специфические особенности: 1) возрастание скорости полимеризации от начала реакции до 50%-ного превращения мономера, получившее название гельэффекта, 2) значительно большую скорость реакции пе-

редачи цепи, чем при полимеризации других виниловых соединений. Эти особенности имеют практическое значение: первая является причиной неустойчивости эмульсионной и суспензионной полимеризации; вторая оказывает большое влияние на молекулярную массу получаемого полимера.

Многочисленные исследования полимеризации винилхлорида в присутствии перекиси бензоила показывают, что молекулярная масса полимера практически не зависит от концентрации инициатора до 2%, но резко падает при более высоких концентрациях; не зависит от степени превращения мономера; уменьшается с повышением температуры полимеризации. Степень полимеризации поливинилхлорида зависит только от температуры, и с повышением ее получается полимер с меньшей молекулярной массой.

Кроме изменения температуры, для регулирования молекулярной массы полимера можно добавлять соединения, способствующие передаче цепи, или использовать метод уменьшения эффективной концентрации мономера в реакционной системе. В последнем случае можно применять полимеризацию винилхлорида в эмульсии при сниженном давлении, т. е. меньшем, чем давление насыщенного пара винилхлорида при данной температуре. Это ведет к уменьшению концентрации мономера в водной фазе, понижению молекулярной массы полимера и скорости полимеризации.

При полимеризации в блоке энергичное перемешивание приводит к механическому разрушению крупных частиц, что способствует увеличению разветвлений в цепях полимера. Среднее число разветвлений на каждые 1000 звеньев винилхлорида возрастает со степенью конверсии, но их длина при этом уменьшается. Снижение поверхностного натяжения на границе фаз при гетерофазной полимеризации приводит к быстрому росту частиц и уменьшению числа разветвлений.

Тепловой эффект реакции полимеризации винилхлорида при 42°C составляет 91,3 кДж/моль. Изучение кинетики полимеризации в водных эмульсиях в присутствии как водорастворимых, так и растворимых в мономере инициаторов показало, что во время реакции обнаруживаются зоны с различной интенсивностью тепловыделения. В конце процесса наблюдается период максимального выделения тепла, после которого интенсивность тепловыделения падает.

**Суспензионный метод.** Процесс полимеризации суспензионным методом (рис. 33) проводится периодически в реакторе 1, представляющем собой цилиндрический автоклав емкостью 10—20 м<sup>3</sup>, изготовляемый из специальной стали или футерованный нержавеющей сталью. Реактор, имеющий сферическую крышку и днище, снабжен пропеллерной мешалкой и рубашкой для обогрева или охлаждения водой. Он должен выдерживать давление до 1—2 МПа.

Сначала в реактор из мерника 2 заливают очищенную воду (рН=6,5÷7,5) в количестве, вдвое превосходящем количество мономера. Затем добавляют из мерника 3 водный раствор желатины, служащий стабилизатором суспензии (диспергатором). Этот раствор предварительно готовят в емкости б, куда поступает из

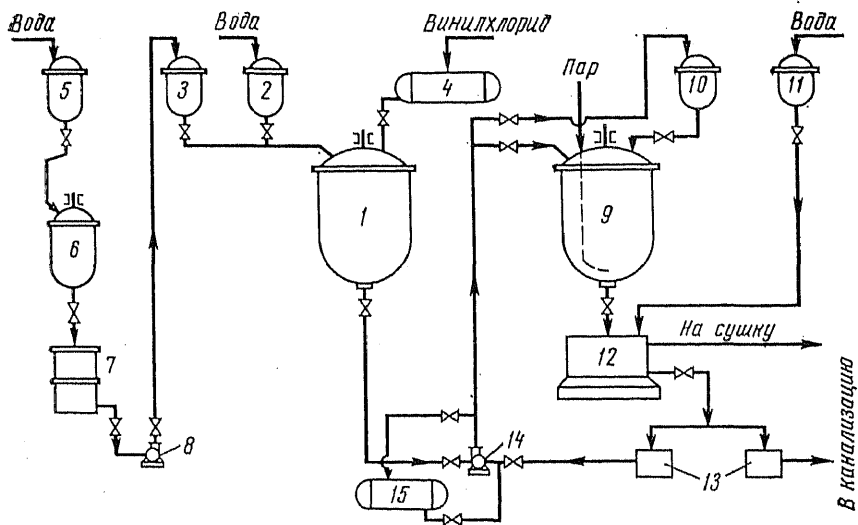


Рис. 33. Схема получения поливинилхлорида суспензионным методом

мерника 5 вода; после прохождения через фильтр 7 раствор эмульгатора насосом 8 перекачивается в мерник 3. В реактор засыпают инициатор (обычно перекись бензоила), нерастворимый в воде, но растворимый в мономере.

После продувания реактора азотом для удаления воздуха из мерника 4 подают жидкий винилхлорид, включают мешалку и подогревают реакционную смесь горячей водой, циркулирующей в рубашке автоклава. По мере экзотермического процесса полимеризации производят отвод тепла, чтобы давление и температура в реакторе соответствовали нужному режиму; иногда с этой целью приходится добавлять в реакционную массу чистую охлажденную воду. В конце реакции полимеризации (через 25—70 ч) давление в автоклаве падает до 0,3—0,35 МПа, хотя тепло продолжает выделяться. На этой стадии прекращают охлаждение водой и повышают температуру до верхнего предела (65—90°C), для чего в случае необходимости снова пускают горячую воду в рубашку реактора. Температурный режим во время полимеризации меняется следующим образом: подогрев в начале реакции, выдержка при определенной температуре с применением охлаждения и в конце процесса опять нагревание.

По прекращении реакции содержимое полимеризатора переводят в осадитель 9, в который из мерника 10 поступает щелочь, нейтрализующая суспензию полимера до  $\text{pH} \geq 7$ . Только в нейтральной или слабощелочной среде возможно нагревание полимера без частичного отщепления хлористого водорода. Затем содержимое аппарата нагревают острым паром до 90°C при интенсивном перемешивании во избежание осаждения или расслаивания суспензии. Щелочная обработка в этих условиях продолжается 2—4 ч, причем

происходит разложение части низкомолекулярных продуктов полимеризации и непрореагировавшего инициатора (перекись бензоила переходит в водорастворимую натриевую соль бензойной кислоты). Продуванием сжатого воздуха или азота в течение 2—3 ч содержащее осадителя охлаждают до 65—70°C и удаляют летучие вещества

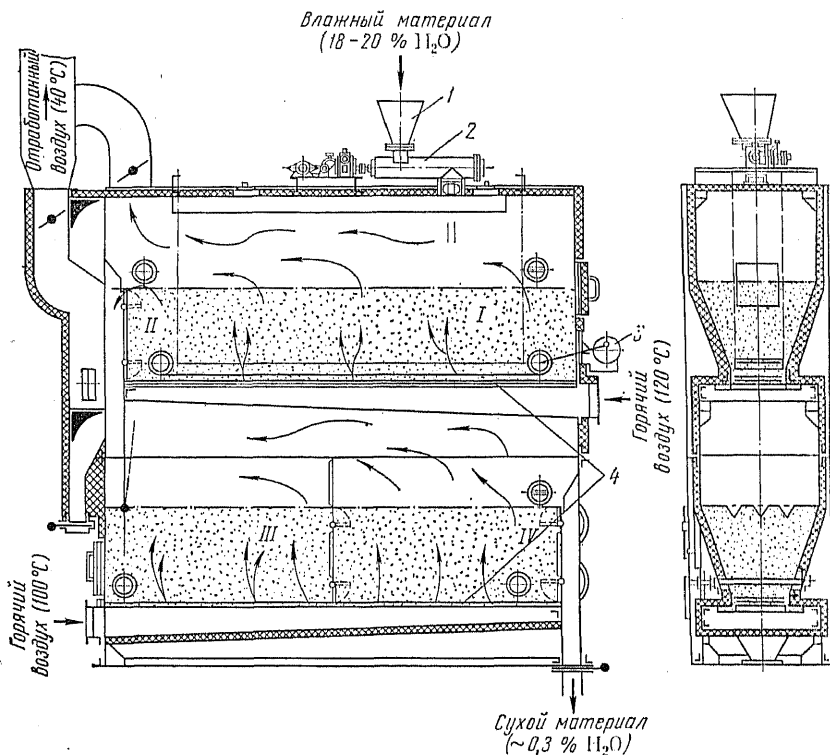


Рис. 34. Агрегат для сушки поливинилхлорида в кипящем слое

(винилхлорид, низкомолекулярные продукты полимеризации и др.). Из осадителя суспензия поступает на центрифугу 12, где полимер отделяется от раствора и промывается нагретой до 60°C дистиллированной водой, подаваемой из мерника 11. Маточный раствор и промывные воды собирают в ловушку 13 для осаждения частиц полимера, из которой щелочь насосом 14 перекачивают в сборник 15. Из центрифуги сырой полимер с содержанием 15—17% влаги и 0,2—0,3% адсорбированного винилхлорида поступает в сушилку непрерывного действия, где порошок сушится в полочных шахтных печах горячим воздухом (90—140°C) в течение 1,5—2 ч. В настоящее время широко применяют промышленные установки для сушки поливинилхлорида в печах с псевдооживленным (кипящим) слоем (рис. 34).

Загрузку камеры сушилки осуществляют через бункер 1 и шнековый питатель 2. Внизу верхней камеры расположено разрыхляющее устройство 3. Камеры имеют днище 4 с комбинированными отверстиями для просеивания полимера. Температура материала повышается с переходом из одной зоны слоя в другую: I зона — 35°, II — 37°, III — 45° и IV — 65°C. Скорость подачи воздуха в каждую камеру — 4000 м<sup>3</sup>/ч, обработанный воздух выходит из камеры с относительной влажностью 85%. Высушенный полимер поступает на рассев (разделение на фракции), для чего служат вращающиеся сита или набор рамок с натянутыми на них ситами. Колебательное движение рамок производится вращением вертикального вала (с эксцентриком), на который свободно насажены рамы. Отдельные фракции собирают в бункера для последующей расфасовки в бумажные многослойные мешки.

Полученный этим методом поливинилхлорид носит название суспензионного (ГОСТ 14332—69). Выпускают его двенадцати различных марок: марки ПВХ-С74, ПВХ-С70 и ПВХ-С63М подразделяются на три сорта — высший, первый и второй; остальные марки вырабатываются двух сортов — первого и второго. По внешнему виду все марки и сорта поливинилхлорида представляют собой порошок белого цвета без посторонних включений, с насыпной массой 450—700 кг/м<sup>3</sup> и плотностью 1340—1400 кг/м<sup>3</sup>. Содержание влаги и летучих веществ составляет 0,3—0,5% для всех марок и сортов, кроме марки ПВХ-С70Т, для которой содержание влаги и летучих веществ допускается до 1,0%, а зольность — не более 0,1%. Для остальных марок и сортов зольность допускается не более 0,02%.

**Эмульсионный метод.** Основным методом получения поливинилхлорида является водоземulsionный метод, который на практике осуществляют в виде периодического или непрерывного латексного способа. Для проведения полимеризации в эмульсии готовят реакционную смесь, состоящую из дистиллированной воды, содержащей эмульгатор, водорастворимый инициатор и стабилизатор: в некоторых случаях применяют регуляторы рН среды и поверхностного натяжения. В готовую смесь вводят нужное количество мономера. На ход процесса полимеризации винилхлорида большое влияние оказывают примеси, содержащиеся в компонентах смеси; в связи с этим все применяемые вещества подвергают тщательной очистке, а воду — обработке на ионообменной установке для обессоливания. В качестве эмульгаторов используют различные мыла (ализариповое, триэтаноламиновое), некаль, натриевые соли алифатических или ароматических сульфокислот. Количество введенного эмульгатора (обычно 0,1—0,5% от массы мономера) существенно влияет на скорость реакции, среднюю молекулярную массу полимера и на дисперсность латекса.

Инициатором полимеризации хлористого винила служат перекиси (перекись водорода, персульфат калия и др.) или окислительно-восстановительные системы, ускоряющие процесс полимеризации, как, например, персульфат аммония с бисульфатом натрия или перекись водорода и ионы железа.

Стабилизаторами, вводимыми в количестве 0,5—2%, являются желатина, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота и растворимые эфиры целлюлозы.

Концентрация водородных ионов среды ( $\text{pH} \approx 7$ ) регулируется буферной смесью фосфорнокислых солей ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH}$ ) или уксуснокислым натрием в количестве 0,5—2,0%: повышение  $\text{pH}$  значительно ускоряет реакцию полимеризации.

В целях получения высокодисперсного латекса в реакционную смесь вводят амиловый спирт ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ) в количестве 0,1—0,5%, уменьшающий поверхностное натяжение среды.

Периодическое получение поливинилхлорида осуществляется в горизонтальных вращающихся автоклавах из кислотоупорной стали, выдерживающих давление до 1,5 МПа. Режим полимеризации меняется в зависимости от марок вырабатываемого полимера, которые отличаются в основном средней молекулярной массой, зависящей, главным образом, от температуры полимеризации. В одном из вариантов периодического метода полимеризация проводится при температуре 40—50°C, причем сначала водная эмульсионная смесь охлаждается в автоклаве холодной водой, циркулирующей в рубашке. Затем при энергичном перемешивании производится загрузка сжиженного хлористого винила, и в рубашку автоклава подается горячая вода; в результате нагревания в реакционной смеси начинается постепенно развиваться экзотермический процесс полимеризации, поднимающий давление в автоклаве. В это время необходимо поддерживать температуру 40—50°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ); отклонение от заданного давления не должно превышать  $\pm 0,02$  МПа. Реакция полимеризации продолжается около 20 ч и завершается на 90%, после чего давление в автоклаве снижается, и полученный полимер поступает на дальнейшую обработку. Из эмульсии, содержащей 30—50% поливинилхлорида, твердый полимер выделяют сушкой, распылением или на непрерывно вращающихся барабанах. Применяют также метод осаждения эмульсии электролитами или понижением  $\text{pH}$  среды с последующим центрифугированием и сушкой порошка полимера.

Более производительным и экономичным является непрерывный латексный метод полимеризации винилхлорида (рис. 35). Реакторами служат два последовательно соединенных автоклава 2 и 3, представляющих собой вертикальные котлы высотой 7—8 м. Емкость первого автоклава значительно больше второго. Для изготовления котлов применяют нержавеющую или обычную углеродистую сталь, которая требует облицовки внутренней поверхности стеклянной плиткой. Более экономичным является применение биметалла, представляющего собой двухслойный прокат, состоящий из нержавеющей (внутренний слой толщиной 1,5—2 мм) и углеродистой сталей; котлы из биметалла обладают химической стойкостью и достаточной механической прочностью. Автоклавы снабжены лопастными мешалками, вращающимися с переменным числом оборотов (до 120 об/мин) от двигателей, установленных на крышках автоклавов. Охлаждение и нагревание содержимого реактора осу-

ществляется с помощью рубашки, в которой циркулирует холодная вода или рассол (с температурой — 20°C) для охлаждения и горячая вода (50—60°C) для нагревания.

Водную фазу, состоящую из раствора эмульгатора (например, сульфата калия) и раствора инициатора (перекиси водорода или персульфата калия), из смесителя 1 перекачивают в автоклав 2, где со-

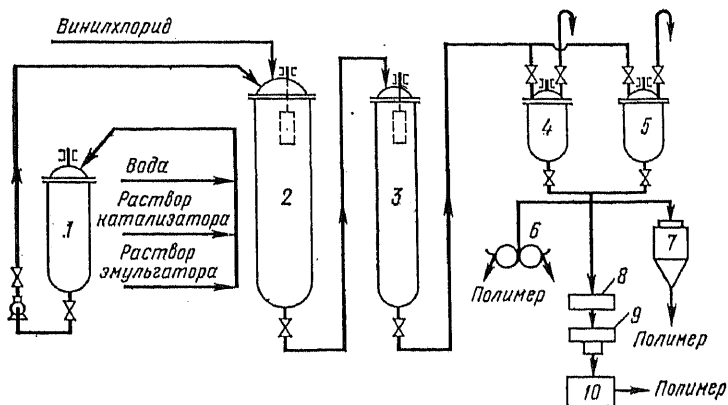


Рис. 35. Схема получения поливинилхлорида непрерывным эмульсионным методом

здается некоторое разрежение. Затем туда же подают винилхлорид, а в рубашку автоклава — воду, нагретую до 38°C для начала полимеризации. Выделяющаяся при реакции теплота отводится из автоклава хладагентом с температурой — 20°C, циркулирующим в рубашке автоклава.

Течение процесса контролируется по плотности эмульсии; через несколько часов, когда плотность достигнет 1020 кг/м<sup>3</sup>, в автоклав добавляют порцию винилхлорида. Эту операцию повторяют несколько раз (при увеличении плотности эмульсии на 10 кг/м<sup>3</sup>) и при достижении плотности до 1080 кг/м<sup>3</sup> начинают непрерывный ввод винилхлорида и водной фазы в определенных соотношениях. Давление в автоклаве поддерживают около 0,5 МПа, температуру — 38—50°C в зависимости от заданной молекулярной массы полимера.

Из наполненного автоклава 2 эмульсию плотностью 1085 кг/м<sup>3</sup> переводят в автоклав 3, где давление немного ниже и плотность эмульсии на выходе составляет 1120 кг/м<sup>3</sup>. Из автоклава эмульсия непрерывно поступает в приемник 4, а после его заполнения — в приемник 5. Для снижения давления приемники могут соединяться с атмосферой. Равномерное распределение вводимого в эмульсию стабилизатора (сода, динатрийфосфата) осуществляют с помощью мешалки, установленной в каждом приемнике.

Поливинилхлорид выделяют из эмульсии сушкой или коагуляцией. Непосредственное испарение воды из латекса производится

на вращающихся барабанах 6 или в сушилке-распылителе 7. Сушильная камера представляет собой цилиндрический аппарат с коническим дном, где в потоке горячего воздуха латекс распыляется. Тесный контакт мельчайших капелек латекса с нагретым воздухом обеспечивает быстрое испарение воды и сокращает до нескольких минут время сушки полимера. Поливинилхлорид сушат горячим воздухом с температурой до 160—170°C, но полимер, нагретый при этом не более 70°C, вследствие кратковременного пребывания его в сушилке и большой затраты тепла на испарение влаги из капелек латекса не разлагается. Сухой поливинилхлорид выходит из сушильной камеры вместе с отработанным воздухом через штуцер в конусообразном днище и поступает в циклон, где около 75% полимера оседает, а остальная часть его улавливается в рукавном фильтре. Затем с сепараторе производится разделение полимера на фракции, которые поступают в силосы, где полимер аэрируют для улучшения текучести и выгружают через обычный вентиль в мешки. Недостатком метода выделения поливинилхлорида из латекса сушкой является загрязнение его остающимися примесями и посторонними веществами (эмульгатор, буферные соли), что устраняется при коагуляции латекса. В этом случае выделение полимера производится в коагуляторе 8 растворами электролитов (например, сульфатом аммония и щелочью) с последующей отмывкой водой, фильтрованием на центрифуге 9 и сушкой в туннельной сушилке 10. По-

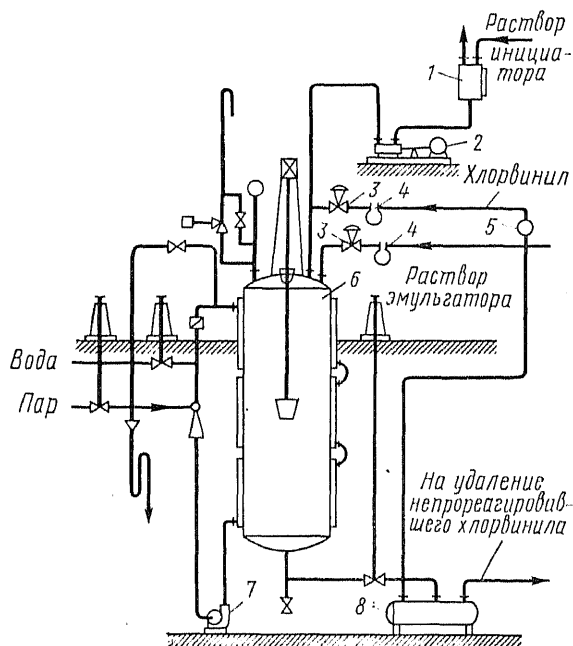


Рис. 36. Схема непрерывной эмульсионной полимеризации хлористого винила



лученный сухой полимер измельчают вращающимися щетками на частых ситах.

Латексный метод непрерывного получения поливинилхлорида может быть осуществлен на установке с одним автоклавом 6 (рис. 36), устройство которого не отличается от описанного выше. В автоклав с помощью насоса 2 вводят раствор инициатора (перекись водорода или персульфат калия) из мерника 1. Раствор эмульгатора и винилхлорида поступает в реактор 6 через автоматические кольцевые весы 4 и клапаны 3. Клапаны устанавливаются с помощью мембран, управляемых регулирующими самопишущими приборами 5, соединенными с весами 4.

Автоклав заполняют сначала на 70% емкости растворами инициатора и эмульгатора (1:17), а затем вводят жидкий мономер. Реакционную смесь при непрерывном перемешивании нагревают до 50°C подачей насосом 7 в рубашку автоклава горячей воды или пара. Процесс полимеризации вначале ведут периодически при постоянной температуре, для поддержания последней в дальнейшем применяют охлаждение.

Определением плотности содержимого автоклава контролируют ход полимеризации, при плотности 1070 кг/м<sup>3</sup> процесс ведут непрерывно. Это осуществляют постоянной загрузкой компонентов реакционной смеси и отбором из нижней части автоклава равного по объему количества латекса. Загрузка в автоклав компонентов и выгрузка из него латекса доводятся до максимальной по достижении плотности отбираемой эмульсии 1100 кг/м<sup>3</sup>. Устойчивая тонкодисперсная суспензия полимера непрерывно вытекает из автоклава снизу и через дроссельный вентиль поступает на горизонтальный фильтр 8 для отделения крупных частиц полимера.

Производительность автоклава на 1 м<sup>3</sup> полезного объема составляет 25 кг/ч поливинилхлорида. Непрерывная работа реактора продолжается 10—12 сут, после чего ведут очистку внутренних стенок от осевшего на них полимера.

В эмульсии поливинилхлорида содержится непрореагировавший мономер (8—12%), который удаляется из нее в эмалированном цилиндрическом дегазаторе емкостью 15 м<sup>3</sup>. Эмульсия непрерывно подается в верхнюю часть аппарата и по имеющимся там полкам, выполненным из поливинилхлорида, стекает вниз; равномерное распределение латекса по полкам достигается установленной над ними специальной тарелкой. В результате разрежения (66,6—80,0 кПа) или нагревания из эмульсии испаряется не вступивший в реакцию хлористый винил, который отводится через верхнюю часть аппарата; латекс непрерывно поступает в сборник, откуда направляется на коагуляцию.

Схема технологического процесса выделения поливинилхлорида из латекса с последующей сушкой показана на рис. 37. Выделение полимера производится периодически в коагуляторе 6 с мешалкой, где латекс при перемешивании разбавляют до 20%-ной концентрации обессоленной водой из мерника 3. Затем из мерника 2 посте-

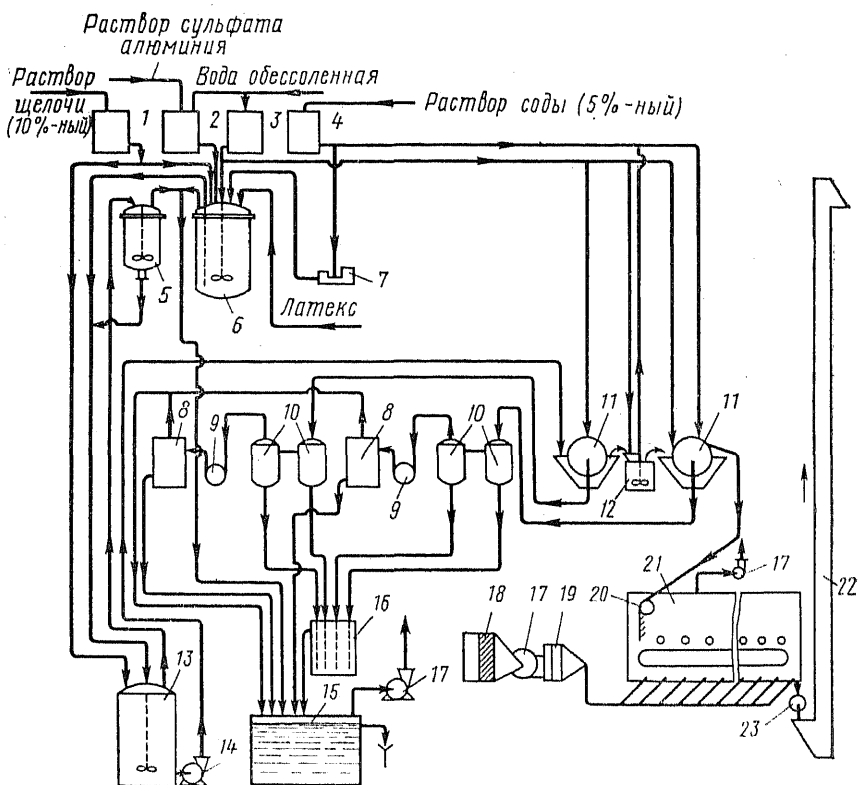


Рис. 37. Схема выделения полимера коагуляцией латекса

пенно, в течение 15 мин, приливают раствор сульфата алюминия (около 5% коагулянта от массы полимера).

Полнота осаждения поливинилхлорида достигается при снижении pH среды до 4 и характеризуется слегка мутным фильтратом. Для облегчения последующего фильтрования суспензии производят укрупнение частиц полимера ее нейтрализацией (до pH=7,5) 5%-ным раствором соды, подаваемым насосом 7 из мерника 4 и дальнейшим нагреванием в коагуляторе 6 острым паром до 100—110°C в течение 45—60 мин. Из коагулятора суспензию сжатым азотом переводят в сборник 13 и образующуюся при этом пену направляют по воздушной линии в пеноотделитель 5, откуда она, отделившись от жидкости, стекающей обратно в сборник, направляется в осадительную камеру 15. В сборник из мерника 1 поступает 10%-ный раствор едкого натра (до pH=9) для перевода сульфата алюминия в растворимый алюминат натрия.

Дальнейшую обработку суспензии — фильтрование, промывку и сушку полимера, ведут непрерывным методом, для чего из сборника на барабанные вакуум-фильтры в течение 18 ч при разреже-

нии 26,6 кПа подают насосом 14 суспензию. На первом фильтре производят отделение полимера от маточного раствора и промывание его при толщине слоя на фильтре не более 10 мм обессоленной водой, нагретой до 35°C.

С фильтра полимер снимают в разгрузочный желоб, где смешивают с водой и содовым раствором, которые подают из мерников 3 и 4. Образовавшаяся суспензия стекает в снабженный мешалкой промежуточный смеситель 12, откуда после интенсивного перемешивания самотеком переходит в ванну второго фильтра 11. Поверхность барабана этого фильтра обтянута тканью, через которую фильтруется вода; полимер отжимается до 65%-ного содержания влаги. Из барабанных фильтров вода и воздух частично разделяются, проходя вакуум-отделители 10. Вода, содержащая прошедший через фильтр высокодисперсный полимер, пройдя через барометрический сборник 16, поступает в осадительную камеру 15. Воздух выбрасывается в атмосферу вентилятором 17 из камеры 15, куда попадает из вакуум-отделителей 10 через наносы 9 и водоотделители 8.

Перед сушкой полимер формуют на вращающемся рифленом валке 20 в трехгранные короткие палочки для облегчения прохождения воздуха на ленте сушилки. Сушилка 21 представляет собой горизонтальную камеру с движущимся транспортером, лента которого изготовлена из алюминиевой сетки. В ячейковом масляном (висциновом) фильтре 18 воздух перед поступлением в сушилку очищается от пыли, после чего нагревается до 160°C в калорифере 19, куда подается вентилятором 17. По каналам нагретый воздух поступает под ленту транспортера и с помощью вентиляторов прогоняется над лентой, где расположены палочки высушиваемого полимера.

Сухой поливинилхлорид размалывается на мельнице, работающей по принципу дезинтегратора, и поступает в сепаратор. Крупный полимер просеивается на сите-бурат, представляющем собой горизонтальный вращающийся барабан, снабженный металлической сеткой, после чего попадает в бункер. Мелкодисперсный поливинилхлорид, увлекаемый из сепаратора воздухом, проходит через пылеотделитель и рукавный фильтр, откуда осевший полимер поступает в бункер. Далее готовый поливинилхлорид расфасовывается в многослойные бумажные мешки. Полученный этим методом поливинилхлорид носит название эмульсионного (ГОСТ 14039—68).

**Блочный метод** получения поливинилхлорида может осуществляться периодически или непрерывно в автоклаве при температуре 40—60°C в присутствии инициаторов радикального типа.

Для периодического проведения процесса полимеризации применяют автоклав, выдерживающий давление не менее 10 МПа; он снабжен ленточной двухходовой мешалкой и рубашкой, в которой циркулирует нагретая вода. Под давлением азота в автоклав вводят жидкий винилхлорид и динитрил азодизомасляной кислоты в качестве инициатора.

Полимеризация производится при энергичном перемешивании в

атмосфере азота и начинается при давлении около 10 МПа при температуре 55—60°C. Этот режим поддерживается 16 ч, после чего замедляют вращение мешалки и постепенно снижают давление в автоклаве. При этом начинается испарение непрореагировавшего винилхлорида, который проходит через фильтр и попадает в конденсатор. По установлении нормального давления ведут продувку автоклава азотом, после чего полимер в виде тонкого порошка с помощью мешалки перемещают в приемник.

Процесс непрерывной полимеризации проводят во вращающемся автоклаве, в который помещены шары (диаметром 60—80 мм), обеспечивающие интенсивное перемешивание содержимого. В автоклав емкостью 30—35 л непрерывно со скоростью 1,5 кг/ч поступает жидкий винилхлорид, содержащий указанный инициатор.

Выгрузку образовавшегося полимера осуществляют через выпускной клапан, открываемый периодически через 20 мин на 2 с за четыре приема (по 0,5 с).

При переходе из автоклава в зону пониженного давления из порошка поливинилхлорида улетучивается адсорбированный им мономер.

Каждый из методов полимеризации винилхлорида обладает рядом преимуществами некоторыми недостатками.

Продукт, изготовленный блочной полимеризацией, отличается большей чистотой и получается в виде тонкого порошка, содержащего только 5—10% низкомолекулярных соединений. Однако возможны местные перегревы в связи со сложностью перемешивания массы и плохой передачей тепла, выделяющегося в большом количестве в результате экзотермической реакции полимеризации, которая проводится замедленным темпом в сравнении с эмульсионными методами.

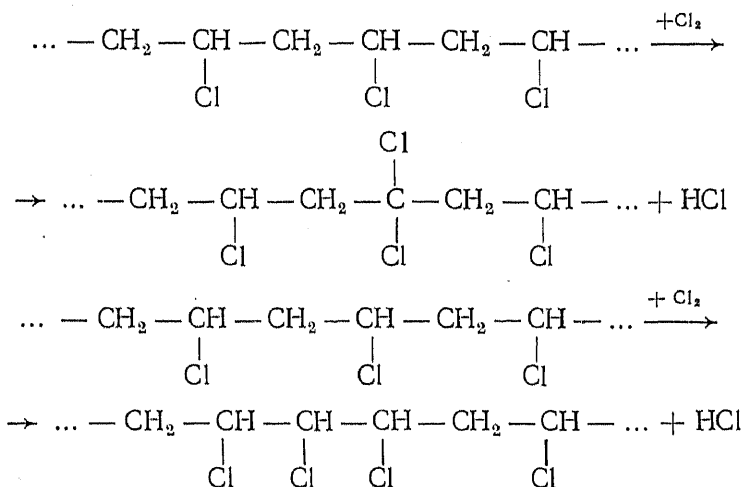
Полимер, получаемый суспензионным методом, значительно чище латексного поливинилхлорида. Это объясняется незначительным количеством добавок (меньше 1%), вводимых в реакционную смесь, и удалением большей их части вместе с водой при центрифугировании шлама. Суспензионный поливинилхлорид обладает высокой морозостойкостью и хорошими диэлектрическими показателями. Организация производства суспензионным методом в сравнении с латексным более проста, так как отсутствует стадия осаждения полимера и облегчено удаление влаги, что снижает капитальные и энергетические затраты. В связи с периодическим осуществлением некоторых стадий процесса полимеризации в суспензии уменьшается производительность единицы реакционного объема аппаратуры в сравнении с латексной полимеризацией.

Поливинилхлорид, изготовленный латексным методом, легко перерабатывается в изделия; из него с применением пластификаторов получают специальные пасты, а также производят пропитки и покрытия непосредственным применением латекса. Латексный метод во всех стадиях производства может быть оформлен как непрерывный процесс, что дает экономические преимущества и повышает качество полимера. Однако процесс сушки распылением тре-

бует больших производственных объемов, а выделение полимера из латекса затруднено образованием тонких, медленно фильтрующихся осадков. При коагуляции латекса происходит потеря полимера вследствие неполного осаждения, а также загрязнение полимера коагулятором в дополнение к трудноизвлекаемому эмульгатору и инициатору, которые содержатся в латексе до 1—2%.

**Хлорированием поливинилхлорида** в среде растворителя до содержания 60—80% хлора (вместо 56% в поливинилхлориде) получают перхлорвинил (полимераналогичное превращение) — продукт, легко растворимый в ацетоне, дихлорэтане и других органических растворителях.

Реакция хлорирования протекает с заменой атома водорода в каждой из трех структурных единиц полимера хлором в соответствии с приведенными схемами:



Более высокое содержание хлора значительно ухудшает растворимость перхлорвинила.

Первой стадией технологического процесса получения перхлорвинила является растворение поливинилхлорида с молекулярной массой более 60 000 в хлорбензоле до концентрации 8—14% в зависимости от вязкости полимера. Растворение ведется при 30—35°C в эмалированном хлораторе или в аппарате, внутренние стенки которого покрыты свинцом, а верхняя часть, соприкасающаяся с газовой фазой, дополнительно футерована диабазовыми плитками. По окончании растворения в хлоратор подают хлор, получаемый испарением сжиженного газа, и постепенно повышают температуру раствора до 110—115°C, увеличивая подачу хлора. Интенсивное хлорирование начинается при 60—90°C, причем экзотермическая реакция сопровождается бурным выделением хлористого водорода. Процесс хлорирования ведется периодически при перемешивании и заканчивается, когда проба перхлорвинила начнет растворяться в ацетоне (через 8—15 ч).

До прекращения подачи хлора реакционную смесь охлаждают до 100°C и затем вместо хлора подают сжатый азот, продуванием которого из реактора удаляется адсорбированный хлор и побочный продукт реакции — хлористый водород.

Раствор полихлорвинила из центрифуги после отстаивания и фильтрации поступает в непрерывно действующую высадительные колонны, где циркулирует горячая вода (95°C). Раствор с помощью водяного пара разбрызгивается через форсунку в воду и по мере продвижения в колонне вверх хлорбензол закипает, образуя с водой анизотропную смесь с температурой кипения 90°C.

Осажденный перхлорвинил на сетчатых транспортерах отделяется от воды, промывается холодной водой и после дробления в дисковой дробилке отжимается в непрерывно действующей центрифуге до содержания 40% влаги и подается в бункер. Затем перхлорвинил поступает в сушилку периодического или непрерывного действия, где сушится до 0,5% влаги при температуре 100°C.

Исходные материалы, применяемые в производстве перхлорвинила, должны быть абсолютно чистыми, так как даже незначительное количество посторонних примесей отрицательно влияет на процесс хлорирования, увеличивая его продолжительность (при наличии более 0,5% влаги в хлорбензоле) или приводя к образованию нерастворимого геля (при содержании железа в реакционной смеси более 0,2%).

Замедление хлорирования вызывается также применением поливинилхлорида, подвергнутого в процессе получения щелочей обработке.

## 2. Свойства и применение поливинилхлорида

Часть макромолекулы поливинилхлорида на основании исследований химических свойств может быть представлена следующей формулой:



Структура молекулы схематически изображена на рис. 38. Как показали оптические и рентгенографические исследования растянутого полимера, углеродный скелет его

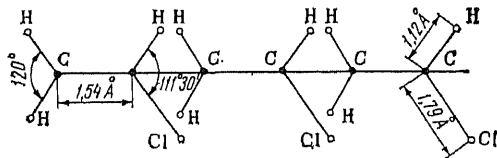


Рис. 38. Схема строения молекулы поливинилхлорида

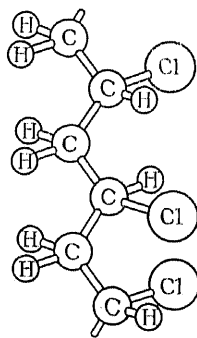


Рис. 39. Пространственная схема молекул поливинилхлорида

макромолекулы имеет плоское зигзагообразное строение, причем атомы хлора располагаются по разные стороны плоскости углеродной цепи. Таким образом, повторяющиеся звенья состоят из двух зигзагов. Пространственная схема части макромолекулы дана на рис. 39.

Полярность атомов хлора и взаимодействие их с атомами водорода соседних цепей обуславливают большую плотность упаковки цепей поливинилхлорида, в связи с чем полимер обладает высоким пределом прочности при сжатии, ограниченной растворимостью и малым удлинением при растяжении.

Макромолекула полимера имеет незначительную разветвленность (примерно одно разветвление на 50—100 мономерных звеньев), поэтому поливинилхлорид, полученный при различных условиях полимеризации, но имеющий одинаковую молекулярную массу, не отличается по вязкости от растворов.

Поливинилхлорид представляет собой белый (иногда слегка желтоватый) термопластичный негорючий порошок аморфного строения, лишенный запаха и вкуса. При нормальной температуре поливинилхлорид безвреден; при нагревании, особенно до температуры разложения (выше 140°C), выделяющиеся хлорорганические соединения, окись углерода, хлористый водород действуют раздражающе на слизистую оболочку.

Основные свойства прессованного поливинилхлорида:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1380—1400
Температура разложения, °C	140—170
Теплоемкость по Мартену, °C	50—70
Термостабильность при 165°C, мин	37—60
Температура стеклования, °C	+85
Удельная теплоемкость, Дж/кг·°C	1,34—2,14
Коэффициент теплопроводности Вт/м·°C	0,162
Коэффициент линейного термического расширения	0,00007
Водопоглощение за 24 ч, %	0,4—0,6
Показатель преломления	1,544
Предел прочности, МПа:	
при сжатии	78—80
при растяжении	50—60
при изгибе	80—120
Удлинение при разрыве, %	10—50
Твердость по Бригеллю, МПа	150—160
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	100—175

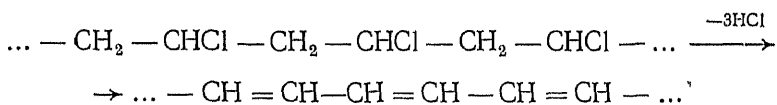
Поливинилхлорид обладает высокой температурой стеклования, что характеризует малую подвижность звеньев цепи, обусловленную взаимодействием полярных групп (C—Cl) в полимере. Последний приобретает высокоэластичные свойства при температуре, значительно превышающей комнатную.

Ценными свойствами поливинилхлорида являются электро- и теплоизоляционная способность, а также устойчивость к действию кислот, щелочей и смазочных масел, к окислению и старению.

Растворителями высокомолекулярных полимеров служат кетоны (метилэтилкетон, динпропионилкетон и др.), дихлорэтан, хлорбензол, диоксан, тетрагидрофуран и смеси ацетона и бензола или

трихлорэтилена, ацетона и сероуглерода; растворимость ограничена и растворы получают 1—10%-ной концентрации. Значительно большей растворимостью обладают низкомолекулярные полимеры (со степенью полимеризации 300—500), которые растворяются в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах и др. Растворимость зависит не только от молекулярной массы, но также от метода получения: эмульсионный метод, как правило, дает полимер менее растворимый по сравнению с суспензионным. Набуханию, а также растворению в пластификаторах способствует нагревание.

При нагревании выше 140°C поливинилхлорид темнеет в результате разложения с выделением хлористого водорода, ускоряющего дальнейшую деструкцию полимера, при этом образуются низкомолекулярные продукты, за исключением мономера. Причиной окрашивания поливинилхлорида считают образование в цепях макромолекул сопряженных двойных связей по уравнению:



Хромофорный эффект наблюдается уже при отщеплении 0,2% HCl в виде желтой окраски, переходящей при дальнейшей деструкции последовательно в оранжевую, красную и коричневую до черной.

Для процессов переработки поливинилхлорида большое значение имеют технические показатели теплостойкости, которая характеризуется температурой начала разложения полимера и термостабильности, выражаемой временем (мин), в течение которого появляются признаки выделения хлористого водорода при нагревании полимера в стандартных условиях (при температуре 165 или 175°C).

Основным недостатком поливинилхлорида является малая устойчивость к действию тепла и света. Резкое понижение прочности поливинилхлорида при повышении температуры, а также присущая ему хладотекучесть под влиянием длительного действия нагрузки ограничивают его применение, несмотря на высокие показатели механической прочности при нормальной температуре. Температурный предел эксплуатации полимера установлен до 60°C.

Поливинилхлорид обладает значительной полидисперсностью: степень полимеризации, выражаемая числом мономерных единиц в полимере, для различных фракций может находиться в пределах от 100 до 2500. С увеличением конверсии мономера увеличивается полидисперсность поливинилхлорида. Присутствие значительного количества макромолекул с низкой молекулярной массой, которые пластифицируют высокомолекулярную часть полимера, облегчает переработку поливинилхлорида, одновременно понижая его термостабильность и физико-механические свойства, в частности морозостойкость, которая колеблется от —15 до —50°C.



Уменьшение полидисперсности достигается поддержанием постоянной температуры в течение всего процесса полимеризации, что и осуществляется при непрерывном латексном методе, причем непрореагировавший мономер выделяется и после регенерации используется вновь. Полидисперсность определяют путем разделения полимера на фракции с различной средней молекулярной массой одним из существующих методов, из которых наиболее распространен метод фракционного осаждения (метиловым спиртом). Косвенным показателем молекулярной массы полимера служит вязкость его раствора, которая увеличивается с повышением степени полимеризации.

Отечественная промышленность выпускает суспензионный и эмульсионный поливинилхлорид различных марок, характеризующих относительной вязкостью растворов. Стандартизируются марки числом Фикентчера  $K$ , которое может быть получено, исходя из вязкости 1 %-ного раствора полимера в циклогексаноне, по следующей формуле:

$$\lg L = \left[ \frac{75K^2}{1+1,5Kc} + K \right] c,$$

где  $L$  — отношение вязкости полимера к вязкости чистого циклогексанона (при температуре 25°C и диаметре капилляра вискозиметра 0,6—0,8 мм);  $c$  — концентрация полимера, г/100 мл раствора.

**Стабилизация поливинилхлорида.** Переработку поливинилхлорида производят при повышенных температурах (140—180°C), в силу чего для предотвращения дегидрохлорирования необходимо вводить термостабилизаторы или в процессе полимеризации (предварительная стабилизация), или в готовый продукт перед его переработкой. В первом случае пригодны только вещества, почти не влияющие на реакцию полимеризации, например дибутилдилаурат олова. В готовый полимер обычно вводят смеси стабилизаторов, состоящие из компонентов, выполняющих разные функции: поглощение хлористого водорода, ингибирование деструкции, повышение устойчивости к свету и окислению и др. В качестве стабилизаторов применяют неорганические и органические соединения.

Из неорганических стабилизаторов наиболее эффективными являются свинцовые соединения: свинцовые белила  $2PbCO_3 \times Pb(OH)_2$ , свинцовый глет  $PbO$ , свинцовый сурик  $Pb_3O_4$ , двухосновный фосфат свинца  $Pb_2HPO_4$ , силикат свинца  $PbSiO_3$ . Эти стабилизаторы токсичны и дают полимер, быстро темнеющий при наличии серы в воздухе. Широкое применение также находят натриевые соли: сода  $NaCO_3$ , силикат натрия  $Na_2SiO_3$ , фосфаты  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  и др. Сода служит хорошим стабилизатором для паст из эмульсионного поливинилхлорида.

Органическими стабилизаторами являются металлические мыла (стеараты и рицинолеаты) как нетоксичные: кальциевые, стронциевые, магниевые, цинковые, так и токсичные: бариевые, кадмиевые и свинцовые; рицинолеаты увеличивают светостойкость полимеров.

К группе органических стабилизаторов относятся также меламина, производные мочевины и тиомочевины, эпоксисоединения, сложные эфиры и др. Кроме того, применяют стабилизаторы, являющиеся комплексными — алюминиевые соли азотной и стеариновой кислот. Высокая дисперсность и равномерное распределение стабилизатора в массе полимера необходимы для проявления его эффективности.

Сравнительная эффективность тепловых стабилизаторов при 180°С в пастах, содержащих тритолилфосфат и диоктилфталат:

Двухосновный фосфат свинца	101
Основной карбонат свинца	83
Стеарат кальция	39
Рицинолеат бария	27
Стеарат кадмия	14
Стеарат свинца	19
При отсутствии стабилизатора	4

Количество стабилизатора, вводимого в поливинилхлорид, зависит от его природы и назначения полимера. Для порошкообразных стабилизаторов дозировка не должна превышать 5% от массы полимера, так как, являясь одновременно и наполнителями, эти стабилизаторы могут понизить пластические и механические свойства материала. Максимально допустимая дозировка стеаратов для паст составляет только 0,5—0,6% в связи с тем, что они склонны к выцветанию на поверхности пленки.

**Пластификация.** В зависимости от количества и химического строения пластификаторов различают внутримолекулярную или молекулярную пластификацию и межструктурную или структурную пластификацию. Открыто также явление антипластификации и эффект малых добавок пластификаторов. В результате пластификации улучшаются пластические и эластические свойства полимера, особенно в охлажденном состоянии и, следовательно, понижается температура стеклования. Это можно объяснить нарушением или ослаблением межмолекулярного взаимодействия в результате проникновения пластификатора между макромолекулами. При введении пластификатора повышается и морозостойкость полимера. Чтобы пластифицирующее действие не снижалось с течением времени, пластификатор должен обладать хорошей совместимостью с полимером, который должен растворяться в нем.

К пластификаторам предъявляются следующие требования: чистота, бесцветность, отсутствие запаха и раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки, высокая температура кипения (выше 200°С). Пластификаторы, повышающие морозостойкость полимера, должны обладать низкой температурой замерзания.

Из многочисленных пластификаторов поливинилхлорида наибольшее распространение получили сложные эфиры фталевой и фосфорной кислот (дибутилфталат, диоктилфталат и др.), а также эфиры адипиновой, себаценовой и других жирных кислот. Эти вещества представляют собой жидкости различной плотности (940—

1190 кг/м<sup>3</sup>) с температурой кипения выше 200°C и температурой вспышки не ниже 125°C, практически нерастворимые в воде. В качестве пластификаторов также применяют эфиры полиэтиленгликолей, углеводов, производные природных ненасыщенных высших кислот, эпокси соединения и т. д. Выбор пластификатора зависит от требований к полимерному материалу. Применяется он в количестве до 30—50% (по массе), причем предел прочности при растяжении листового поливинилхлорида не должен быть ниже 20 МПа, при удлинении — не менее 200%.

Процесс пластификации состоит из смешения порошкообразного поливинилхлорида с пластификатором, вызревания массы и последующей обработки ее на вальцах при повышенной температуре.

**Изготовление паст.** Пасты представляют собой густые смеси пластификатора и тонкодисперсного поливинилхлорида, не осаждающегося при длительном хранении. Для изготовления паст пригодны полимеры, обладающие способностью к пастообразованию, частицы которых не желатинизируются и не набухают в пластификаторах без нагревания; при впитывании пластификатора образуются сыпучие смеси. На практике пользуются полимером, имеющим величину  $K$  не менее 65.

Процесс изготовления технических паст, обычно содержащих 30—80% пластификатора, заключается в получении масс в специальных смесителях лопастного типа (или в шаровой мельнице) при температуре не выше 35°C с последующей гомогенизацией при тщательном истирании смеси на холодных вальцах или в краскотерке. Состав и вязкость паст различны в зависимости от метода дальнейшей переработки и назначения. Пасты должны обладать нужной текучестью, и пленка, получаемая из пасты после сплавления частицы полимера, должна иметь высокие физико-механические показатели. Начальная вязкость готовой пасты (обычно около 5000 МПа·с) не изменяется в течение нескольких часов, а при длительном хранении постепенно увеличивается, особенно при повышенной температуре. Загустевшие пасты разбавляют растворителями (кетонами и сложными эфирами) и разбавителями (алифатическими и ароматическими углеводородами). Воздух, проникающий в пасты при изготовлении, должен быть удален перед применением пасты выдержкой в течение нескольких часов или дней; более действительным способом деаэрации является вакуумирование паст.

Перхлорвинил выпускается в виде мелкой пористой крошки белого или бледно-желтого цвета двух марок: низковязкий (ПСХ-Н) и средневязкий (ПСХ-С). Хлорированный поливинилхлорид легко растворяется в хлорированных алифатических и ароматических углеводородах, кетонах и сложных эфирах; он совместим со многими пластификаторами и устойчив к агрессивным средам (сильным кислотам, едким щелочам, перманганату, хромовой смеси и др.).

Перхлорвинил имеет плотность 1470—1500 кг/м<sup>3</sup>, температуру размягчения +85—100°C, предел прочности при растяжении 65—

75 МПа, удлинение при разрыве 4—5%. Для него характерна высокая адгезия к металлу.

Поливинилхлорид в строительной технике в основном применяют для производства различных видов материалов для полов, а именно: однослойного бесосновного линолеума, линолеума на тканевой основе, многослойных линолеумов, линолеумов на теплых основах, а также двухслойных линолеумов, получаемых экструзионным методом. На основе ПВХ выпускают плиточные материалы для полов — так называемые поливинилхлоридные плитки. Из ПВХ изготавливают разнообразные пленки, применяемые как для гидроизоляционных, так и для отделочных работ (декоративные пленки). ПВХ широко применяют для производства труб водоснабжения и канализации, технологических трубопроводов и соединительных частей для трубопроводов — так называемых фитингов, запорных устройств и кранов. ПВХ идет для производства материалов для стен в виде узких пустотелых профилей, из которых собираются стены промышленных каркасных зданий. Области использования ПВХ в строительстве непрерывно расширяются.

Перхлорвинил является основой фасадных красочных составов.

## ГЛАВА VI

### ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД

Поливинилиденхлорид представляет собой продукт полимеризации винилиденхлорида  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ .

#### 1. Сырье и получение поливинилиденхлорида

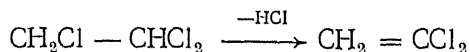
Исходным сырьем для производства полимера служит винилиденхлорид, представляющий собой бесцветную жидкость с запахом хлороформа. Винилиденхлорид кипит при  $32^\circ\text{C}$  и замерзает при  $-123^\circ\text{C}$ , плотность его  $1210 \text{ кг/м}^3$ , теплота испарения  $27,65 \text{ кДж/моль}$  и теплота полимеризации  $58,6 \text{ кДж/моль}$ . Взрывчатые смеси образуются при содержании в воздухе паров хлористого винилидена 7—16% (по объему).

Винилиденхлорид легко окисляется на воздухе с образованием перекиси, которая в сухом состоянии является взрывоопасным веществом; удаление перекиси достигается промывкой раствором сульфата натрия (5%-ным) или едкого натра (10%-ным). Для предотвращения окисления мономер можно хранить в атмосфере азота или под слоем водного раствора щелочи. Чистый винилиденхлорид способен к самопроизвольной полимеризации, особенно под действием света и кислорода воздуха, во избежание чего при хранении его стабилизируют гидрохиноном (до 0,5%).

Высокая реакционная способность мономера объясняется наличием у атома углерода одновременно двойной связи и двух атомов хлора. Физиологическое действие винилиденхлорида ощущается в виде раздражения слизистой оболочки при концентрации его в воз-

духе более 0,1 мг/л. При открытом испарении мономера вдыхание его паров приводит к отравлению организма.

Известны различные методы производства винилиденхлорида, из которых наиболее широкое применение имеют методы получения путем дегидрохлорирования трихлорэтана по схеме



Процесс дегидрохлорирования заключается в обработке трихлорэтана щелочью, например известковым молоком при температуре 90°C. Применение едкого натра в виде 10%-ного водного раствора позволяет осуществить процесс непрерывным методом и понизить температуру до 70°C, но при этом образуются побочные низкокипящие соединения (винилхлорид, хлорацетилен и др.).

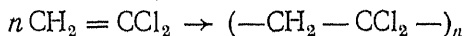
Полученный газообразный мономер конденсируется, фракционируется и стабилизируется.

Поливинилиденхлорид может быть получен различными методами полимеризации: блочным, суспензионным, эмульсионным. В качестве инициаторов используются органические и неорганические перекиси, окислители, алкилы и карбонилы металлов.

При блочной полимеризации поливинилиденхлорида нерастворимый в мономере полимер постепенно выпадает в осадок по мере его образования, уплотняясь в твердую однородную массу. Под давлением и с повышением температуры до 60°C скорость полимеризации увеличивается; по достижении 25% конверсии мономера масса густеет и в связи с местным перегревом образуется твердый непрозрачный полимер. Суспензионная полимеризация происходит при 25—60°C в присутствии перекисных инициаторов.

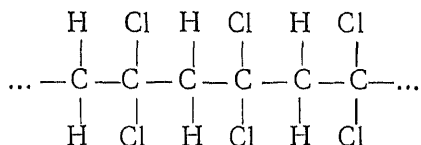
В промышленных условиях наиболее широко используют эмульсионный метод полимеризации винилиденхлорида с применением окислительно-восстановительных активаторов. Нерастворимость поливинилиденхлорида в мономере обуславливает целесообразность применения эмульсионного метода. Технологический процесс получения поливинилиденхлорида не отличается от производства поливинилхлорида эмульсионным методом.

В связи с взрывоопасностью винилиденхлорида и особенно его перекиси из полимеризатора и реакционной смеси перед началом и в течение процесса полимеризации необходимо удалять воздух и продукты окисления. Процесс протекает с большим выделением тепла (около 24 кДж/моль) и подчиняется всем закономерностям, характерным для полимеризации винилхлорида:



## 2. Свойства и применение поливинилиденхлорида

Поливинилиденхлорид является высокомолекулярным соединением (молекулярная масса 10 000—100 000) с незначительной разветвленностью макромолекул



Этот полимер в отличие от поливинилхлорида имеет высокую степень кристалличности, но может существовать и в аморфном состоянии, при котором температура стеклования составляет  $-17^{\circ}\text{C}$ ; кристаллизация полимера медленно протекает на холоде и ускоряется при нагревании. С переходом из аморфного в кристаллическое состояние прочность полимера значительно возрастает. Плотность поливинилиденхлорида достигает  $1870 \text{ кг/м}^3$ , но для технических образцов обычно составляет  $1600-1750 \text{ кг/м}^3$ .

Поливинилиденхлорид устойчив к действию химических реагентов: отщепление хлористого водорода наблюдается при нагревании полимера в концентрированных серной и азотной кислотах, при обработке спиртовыми растворами щелочей, а также при длительном кипячении в циклогексаноне и других растворителях. Полимер с молекулярной массой 10 500 имеет температуру размягчения  $185-200^{\circ}\text{C}$  и разлагается при температуре  $210-225^{\circ}\text{C}$ . Отщепление хлористого водорода начинается раньше размягчения полимера (при  $150^{\circ}\text{C}$ ), что затрудняет его переработку и вынуждает изготавливать полимеры с более низкой температурой размягчения ( $93-160^{\circ}\text{C}$ ).

Поливинилиденхлорид не растворим в большинстве органических растворителей, но хорошо растворяется в диэтилсульфоне. Растворы, не переходящие при комнатной температуре в гель, дают трис (диметиламило) фосфат. Растворителями для низкомолекулярных полимеров служат диоксан и тетрагидрофуран.

Нагревание и старение поливинилиденхлорида приводят, кроме ухудшения механических свойств, к изменению цвета полимера, в связи с чем требуется стабилизация (слабым акцентором кислоты), как и для поливинилхлорида. Плохая растворимость полимера, а также высокая температура размягчения и близость ее к температуре разложения, осложняют переработку поливинилиденхлорида и ограничивают его применение в технике.

**Сополимеры винилиденхлорида.** Недостатки, присущие гомополимеру, устраняются при совместной полимеризации винилиденхлорида с другими мономерами. Хлористый винилиден легко сополимеризуется с винилхлоридом, винилацетатом, акрилонитрилом, стиролом и др.

Наибольшее применение в технике получили сополимеры винилиденхлорида с небольшим количеством ( $10-20\%$ ) хлористого винила. Они легче перерабатываются, чем гомополимеры, и обладают малой горючестью, повышенной теплостойкостью, а также устойчивостью к действию света, озона, воды, химических реагентов и большинства органических растворителей. Сополимеры растворяются только при нагревании в *o*-дихлорбензоле, диоксане, цикло-

гексане. Сополимеры при содержании винилиденхлорида более 70% сохраняют способность кристаллизоваться с увеличением механической прочности и эластичности.

Основные свойства сополимеров винилиденхлорида:

Молекулярная масса	20 000—100 000
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1 600—1 750
Предел прочности при растяжении, МПа:	
в ориентированном состоянии	400—700
в неориентированном состоянии	40—50
Удлинение при разрыве, %	15—25
Предел прочности при изгибе, МПа	100—110
Теплостойкость по Мартенсу, °С	70—95
Температура размягчения, °С	95—135
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01

Для совместной полимеризации винилиденхлорида с хлористым винилом обычно применяют эмульсионный метод. Инициатором служит персульфат аммония и калия, эмульгатором — сульфатол или некаль; эти компоненты вводятся в водную фазу по 0,5%.

Характерной особенностью сополимеризации является меньшая скорость процесса по сравнению с полимеризацией каждого мономера.

Ввиду трудности переработки полвинилиденхлорида его применение в чистом виде ограничено. Чаще используют его сополимер с ПВХ. Эти сополимеры отличаются высокой химической стойкостью. Из них готовят трубы для химической промышленности и соединительные части к ним, а также пленки с очень низкой паропроницаемостью и лакокрасочные материалы.

## ГЛАВА VII

### ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН И ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕН

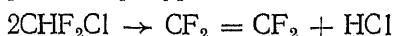
Политетрафторэтилен является полимером этилена, у которого все атомы водорода замещены фтором; а у политрифторхлорэтилена три атома водорода замещены фтором и один хлором. Связь фтора с атомами углерода очень прочная (441,6 кДж/моль), поэтому эти полимеры характеризуются рядом новых, очень важных технических свойств: высокой теплостойкостью и химической стойкостью, хорошими диэлектрическими и антифрикционными свойствами и др.

#### 1. Политетрафторэтилен

Политетрафторэтилен производится в СССР с 1949 г. Сырьем для его получения является тетрафторэтилен  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , представляющий собой бесцветный газ с температурой кипения  $-76,3^\circ\text{C}$  и плавления  $-142,5^\circ\text{C}$ . Пределы его взрываемости составляют 13,4—46,4% (по объему).

Тetraфторэтилен получают в основном путем гидролиза моно-

хлордифторметана (или монобромдифторметана) в серебряной или платиновой трубе при температуре 600—800°C



Тетрафторэтилен легко полимеризуется суспензионным и блочным методами и в растворителях. Наиболее часто применяют суспензионную полимеризацию, так как при блочном методе затруднителен отвод тепла полимеризации, а в растворителях образуется полимер с пониженной молекулярной массой.

Полимеризация легко активизируется радикалами, образующимися при распаде перекисей и азосоединений; реакция значительно ускоряется при использовании окислительно-восстановительных систем. Кислород воздуха замедляет реакцию и снижает молекулярную массу полимера.

Суспензионную полимеризацию осуществляют в автоклавах из нержавеющей стали, снабженных мешалкой якорного типа и рубашкой для нагревания и охлаждения. В автоклав, предварительно заполненный азотом, подают воду (160 мас. ч.) и персульфат калия (0,1 мас. ч.). Содержимое автоклава охлаждают и вакуумируют, а затем вводят 10—15 мас. ч. тетрафторэтилена и при перемешивании поднимают температуру до 70—80°C. Реакция проводится под давлением 4—10 МПа. За 1 ч при 80°C образуется до 86% полимера. После окончания реакции содержимое автоклава охлаждают, мономер отгоняют азотом, а суспензию направляют в центрифугу. В зависимости от условий осаждения получают полимер в виде зернистого порошка или белых волокон, который затем промывают горячей водой и сушат.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) выпускают в виде рыхлого волокнистого порошка (фторолон-4) марок А, Б и В (ГОСТ 10007—72); тонкодисперсного порошка с частицами размером 0,1—0,3 мкм; водной суспензии 50—60%-ной концентрации и суспензии 58—65%-ной концентрации.

Ввиду того что в политетрафторэтилене к углеродному скелету присоединяются только атомы фтора и связь углерод—фтор является одной из самых прочных, полимер обладает прекрасным сочетанием физических и химических свойств, которые невозможно найти ни в одном другом материале. Он не растворяется ни в одном из известных растворителей, является наиболее химически стойким материалом из всех известных полимеров, выдерживает высокие температуры (рабочая температура до 250°C), обладает исключительно низким коэффициентом трения (до 0,02), является одним из лучших диэлектриков.

Молекулы политетрафторэтилена построены в виде правильной зигзагообразной спиральной цепи. Полимер содержит до 80—85% кристаллической фазы. Аморфная часть имеет температуру стеклования —120°C, но даже и при более низкой температуре полимер не теряет эластичности ввиду гибкости макромолекул и небольшой величины межмолекулярных сил. Степень кристалличности, которую можно регулировать от 45 до 85% временем и температурой



переработки, оказывает влияние на физико-механические свойства политетрафторэтилена.

Основные свойства политетрафторэтилена:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2140—2350
Относительное удлинение, %	250—500
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	0,244
Температура разложения, не менее, °С	400
Коэффициент линейного расширения при температуре 20—110°С	$(25-11) \cdot 10^{-6}$
Ударная вязкость, не менее, кДж/м <sup>2</sup>	100
Предел прочности, МПа:	
при растяжении	14—25
при изгибе	11—14
при сжатии, не менее	20
Твердость по Бринеллю, МПа	30—40

Фторолон-4, представляющий собой рыхлый, легко комкующийся порошок, при нагревании не переходит в вязкотекучее состояние и поэтому не может быть переработан обычными методами. Изделия из него изготавливают обычно путем таблетирования в пресс-форме при нормальной температуре и удельном давлении 30—40 МПа с последующим спеканием при температуре  $370 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение 2—5 ч в зависимости от размера заготовки и охлаждения. Охлаждение от 360 до  $250^\circ\text{C}$  нужно производить в печи медленно, а затем на воздухе или в воде. Из заготовок изделия получают также механической обработкой на любых станках или путем штампования ударом.

Пленки из фторолон-4 получают путем снятия ее с заготовки на токарном станке (неориентированные) с последующей раскаткой на прокатном стане (ориентированные).

Политетрафторэтилен применяют в строительстве в виде прокладок и уплотнительного материала в самых сильных коррозионных средах; для защиты аппаратов и конструкций от действия агрессивных веществ; в виде арматуры (кранов, клапанов, насосов); суспензию фторолон-4 используют для покрытий поверхностей металла, стекла, керамики и т. д. методом напыления, налива или окунания для защиты от действия воды, атмосферной и химической коррозии.

## 2. Политрифторхлорэтилен

Производство политрифторхлорэтилена (фторопласт-3) началось в СССР в 1951 г. Его получают полимеризацией трифторхлорэтилена, представляющего собой газ с температурой кипения  $26,8^\circ\text{C}$  и плавления  $157,5^\circ\text{C}$ . Качественные показатели его регламентируются ГОСТ 13744—76. Пределы взрываемости составляют 28,5 и 35,2% (по объему).

В промышленном масштабе его получают дихлорированием хлорфторэтанов цинком в спиртовой среде



Полимеризацию трифторхлорэтилена можно осуществлять в растворе блочным или суспензионным методом. Наиболее удобным способом получения высокомолекулярного политрифторхлорэтилена является суспензионный. Реакция полимеризации протекает в автоклавах из нержавеющей стали, куда подаются вода и трифторхлорэтилен в соотношениях от 1 : 1 до 1 : 2, инициатор в количестве 0,01—0,5% от массы мономера, а также буферные соли для поддержания рН среды и восстановители — фосфат двухвалентного железа (0,01—0,5%) и бисульфат натрия (0,01—0,5%). Реакция полимеризации протекает под давлением при  $\text{pH} = 2,5 \div 4,0$  и температуре ниже  $35^\circ\text{C}$  до конверсии в 75—90%. После окончания полимеризации непрореагировавший трифторхлорэтилен удаляется азотом, а полученный полимер отделяется от водной среды, промывается горячей водой и сушится.

Высокомолекулярный политрифторхлорэтилен выпускают в виде белого рыхлого порошка или суспензии в органических жидкостях трех марок: марка СК — нестабилизированная суспензия, в которой полимер диспергирован в смеси этилового спирта и ксилола, взятых в соотношениях от 70 : 30 до 90 : 10; марка СВ — стабилизированная суспензия, в которой полимер диспергирован в смеси спирта с водой с добавкой поверхностно-активного вещества; марка С — суспензия, приготовленная на чистом этиловом спирте.

Политрифторхлорэтилен — кристаллический полимер, который при нормальной температуре не растворяется во всех органических растворителях, но при нагревании в некоторых набухает и даже растворяется. По химической стойкости он уступает политетрафторэтилену, но все же обладает исключительной стойкостью к действию минеральных и органических кислот, щелочей, органических растворителей и окислителей. В зависимости от молекулярной массы политрифторхлорэтилен размягчается при температуре  $110\text{—}280^\circ\text{C}$ . Его физико-механические свойства зависят от степени кристалличности. Политрифторхлорэтилен может перерабатываться в изделия методами прессования, литья под давлением и экструзии при температурах  $150\text{—}300^\circ\text{C}$  (в зависимости от молекулярной массы).

Политрифторхлорэтилен применяют для получения покрытий по металлу, стеклу, фарфору, керамике и другим материалам для защиты их от коррозии (в виде суспензии), пленок и листов для антикоррозионных обкладок емкостей, аппаратуры, в виде прокладок и уплотнений и т. д.

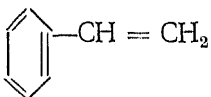
## ГЛАВА VIII

### ПОЛИСТИРОЛ

Полистирол является одним из наиболее изученных и распространенных полимеров. Его получают в результате полимеризации стирола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ .

## 1. Сырье и получение полистирола

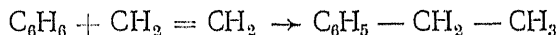
Стирол (винилбензол, фенилэтилен) является непредельным ароматическим соединением с ненасыщенной боковой цепью



Стирол представляет собой бесцветную жидкость — мономер, содержащий альдегиды и кетоны, образующиеся из стирола на воздухе, имеет едкий резкий запах. Температура кипения стирола  $+145^\circ\text{C}$ , температура замерзания  $-31^\circ\text{C}$ , критическая температура  $+373^\circ\text{C}$ . Скрытая теплота испарения  $365 \text{ Дж/г}$ , вязкость  $0,78 \text{ Па с}$ , плотность  $906 \text{ кг/м}^3$ , молекулярная масса  $104$ . Смесь воздуха со стиролом при содержании последнего  $1,1-6,1\%$  (по объему) взрывается. Стирол легко смешивается в любых соотношениях с большинством органических растворителей (неполярных и слабополярных): низшими спиртами, алифатическими, ароматическими хлорированными углеводородами, нитропарафинами, сероуглеродом и т. д. Растворимость стирола в высших спиртах, кетонах и эфирах ограничена, в воде он почти нерастворим ( $0,03\%$ ), и вода в стироле также растворяется плохо ( $0,07\%$ ).

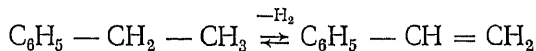
Стирол является хорошим растворителем органических перекисей, хинона и третичного бутилпирокатехина, причем последний в ряду с гидрохиноном применяется в качестве наиболее активного ингибитора (оказывает действие при введении  $0,0001\%$  от массы стирола) для предотвращения полимеризации при транспортировке и хранении стирола. Стирол обладает наркотическим действием — длительное вдыхание паров вызывает расстройство нервной системы, катары дыхательных путей, изменение состава крови и печени, раздражение кожи. При концентрации паров до  $2 \text{ мг/л}$  и кратковременном действии их на организм наблюдается легкое раздражение слизистых оболочек. Жидкий стирол вызывает образование трещин на коже.

Основным методом промышленного производства стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), который получают в результате алкилирования бензола этиленом в присутствии катализатора (хлористого алюминия или фосфорной кислоты). Реакция алкилирования протекает при температуре  $90-95^\circ\text{C}$  по схеме



Применяют также метод получения этилбензола, состоящий в непосредственном выделении его из смеси ксилолов. Эту смесь, содержащую  $15-18\%$  этилбензола, выделяют из легкой фракции пиролиза нефти. Для четкого разделения компонентов смеси, температуры кипения которых очень близки (отличаются только на  $4^\circ\text{C}$ ), необходимо применение высоких и эффективных ректификационных колонн.

Дегидрирование полученного этилбензола проводят при температуре 560—630°C. Эндотермическую реакцию образования стирола можно представить уравнением



Обычно в качестве катализаторов реакции применяют окислы металлов (железа, магния, цинка, меди и др.), и процесс протекает в присутствии водяного пара, понижающего парциальное давление реагентов примерно до 0,01 МПа. В результате уменьшения давления равновесие обратимой реакции дегидрирования сдвигается в сторону образования стирола, поскольку она сопровождается увеличением объема реакционной смеси.

Кроме снижения давления смешение пара с этилбензолом непосредственно перед подачей в контактный аппарат приводит к уменьшению побочных реакций, перегретый пар обеспечивает нагревание, необходимое для реакции дегидрирования. Кроме этого, благодаря непрерывной реакции водяного пара с коксом, осаждаемым на катализаторе, устраняется необходимость в периодической регенерации последнего и тем самым обеспечивается непрерывность процесса дегидрирования в течение длительного срока.

Технологическая схема установки для дегидрирования этилбензола дана на рис. 40. Реакция дегидрирования этилбензола осуществляется в контактном аппарате 4 шахтного типа без топки, изготовленном из углеродистой стали; снаружи он покрыт теплоизоляционным материалом, а внутри футерован огнеупорным кирпичом. Иногда используют трубчатые контактные аппараты с топками. Воздух из воздуходувки 1 подается для нагревания в печь 2, кото-

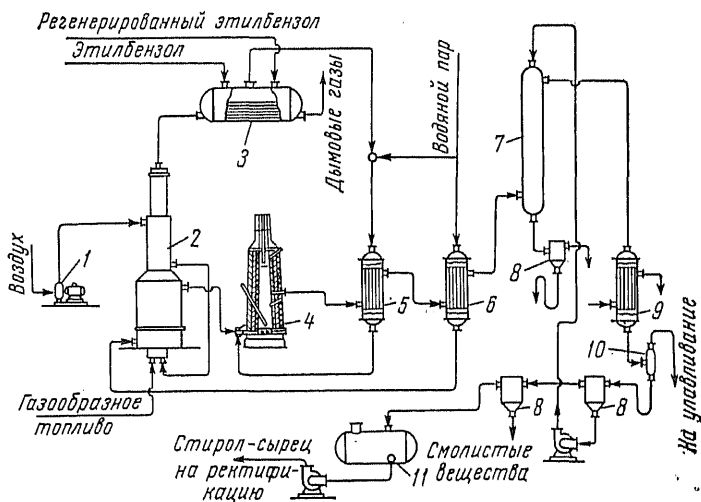


Рис. 40. Схема получения стирола дегидратированием этилбензола

рая служит для перегрева (до 710°C) водяного пара, поступающего из теплообменника 6 с температурой 385°C. Обогрев печи производится газообразным топливом. Причем отходящими газами нагревается подаваемый в печь воздух, а также этилбензол в сепараторе 3. Пары этилбензола перед поступлением в контактный аппарат нагреваются в теплообменнике 5 до температуры 520°C. Смешение паров этилбензола и воды, подаваемых из теплообменников, происходит при поступлении в контактный аппарат через вход, расположенный в нижней части реактора. Смесь паров, поднимаясь вверх, проходит в контактной зоне через решетку из хромоникелевой стали, на которой находится катализатор. Выходящие из аппарата 4 продукты реакции, имеющие температуру 565°C, охлаждаются при последовательном прохождении теплообменников 5 и 6, одновременно нагревая пары этилбензола и перегревая водяные пары. Затем контактные газы направляются в холодильный смеситель 7 для охлаждения до температуры 105°C, при этом происходит конденсация смолообразных веществ — побочных продуктов реакции дегидрирования этилбензола. Выходящая из холодильника смесь сжижается в конденсаторе 9. Полученный конденсат (стирол, вода, непрореагировавший этилбензол, бензол, толуол и др.) сначала в сепараторе 10 освобождается от газов (водорода, метана, этана, двуокиси и окиси углерода), а затем в разделителе 8 отстаивается, в результате чего происходит разделение на смолообразные вещества, воду и углеводороды. Последние с содержанием около 40% стирола через сборник 11 поступают на ректификацию, а вода из разделителя направляется на орошение холодильника смесителя.

Очистка сырого дегидрогенизата является самым сложным процессом в производстве стирола, так как температура кипения (136°C) этилбензола (его в сырце около 60%) близка к температуре кипения стирола; кроме того, при повышенной температуре происходит быстрая полимеризация стирола, поэтому ректификацию стирола производят перегонкой в вакууме при пониженной температуре в колонне специальной конструкции с добавленным ингибитора — гидрохинона.

Полистирол в промышленности получают главным образом свободно-радикальной полимеризацией стирола, используя все известные методы: блочный, эмульсионный, суспензионный и в растворителях. Наибольшее распространение получили методы блочной и эмульсионной полимеризации.

**Блочный метод полимеризации стирола.** Процесс полимеризации стирола в массе (блочный метод) ведется как периодическими, так и непрерывными способами, обычно в две стадии: сначала получают сиропообразный раствор полимера в стироле (форполимер), содержащий 30—35% полистирола; затем образуется готовый полимер, в котором присутствует 0,5—1% стирола.

Начальная стадия протекает большими массами при энергичном перемешивании и интенсивном отводе тепла, что возможно при низкой вязкости реакционной смеси; на конечной стадии образовавшийся форполимер переводится в формы небольшой емкости, в ко-

торых в большей степени возможны контроль и регулировка процесса полимеризации.

По одному из *периодических методов* блочной полимеризации предварительная стадия осуществляется в реакторе емкостью 2 м<sup>3</sup>, изготовленном из нержавеющей стали и снабженном водяной рубашкой и обратным холодильником. Для сокращения индукционного периода процесса полимеризации стирол нагревают подачей пара в рубашку реактора, а затем создают вакуум до 26 кПа. При таком разрежении стирол кипит при 100—110°C, и экзотермическая реакция протекает при этой температуре, причем часть выделяемого тепла расходуется на испарение мономера, а избыток отводится из реактора с помощью холодной воды, подаваемой в рубашку взамен пара с момента кипения стирола. Процесс предварительной полимеризации продолжается около 4 ч, после чего вязкий форполимер, охлажденный до 70°C, переливают в формы емкостью 20 л, изготовленные из чистого олова или луженой жести. Окончательная полимеризация в формах идет по ступенчатому температурному режиму при 100—115°C и, наконец, при 125—140°C. По окончании процесса формы охлаждают и вскрывают. Полученный брусок полистирола дробят в гранулы, которые промывают спиртом и сушат при разрежении.

По другому периодическому способу блочная полимеризация стирола проводится сначала в реакторе из нержавеющей стали емкостью 10 м<sup>3</sup> при температуре 80—90°C в присутствии инициаторов. Затем полученный форполимер подают в другой реактор, по конструкции подобный фильтр-прессу и состоящий из алюминиевых рам и нагревательных плит, расположенных между ними. Плиты имеют отверстия для последовательного заполнения всех рам реакционной смесью. Благодаря шлифованным поверхностям плит и рам, а также наличию гидравлического пресса в реакторе создаются герметичные пространства, заполняемые форполимером. Плиты нагреваются горячей водой или паром и охлаждаются холодной водой. Реакция протекает в соответствии с описанным выше ступенчатым режимом, и по окончании полимеризации реактор охлаждают до 40°C. Образовавшиеся блоки полистирола (массой около 80 кг) измельчают в специальных дробилках.

Недостатки, присущие периодическому способу полимеризации стирола в массе, связаны с плохой теплопроводностью и повышенной вязкостью образующегося блока, а также с наличием в блоке трудноудаляемого непрореагировавшего мономера. В связи с экзотермичностью процесса полимеризации стирола внутри блока создаются местные перегревы, приводящие к получению в этих зонах полистирола пониженной молекулярной массы, что увеличивает полидисперсность полимера. При высокой температуре внутри блока происходит деструкция полимера, в результате чего кроме снижения молекулярной массы увеличивается содержание остаточного мономера. Значительное количество последнего заметно ухудшает свойства полистирола, снижая температуру размягчения и устойчивость к старению (особенно при действии солнечного света).

Наличие большого количества непрореагировавшего мономера вызывает помутнение и растрескивание полимера (в результате миграции стирола на поверхность) и его постепенное улетучивание.

Наиболее широкое применение в технике имеет *непрерывный метод* блочной полимеризации стирола, обеспечивающий получение полимера с высокой молекулярной массой и почти свободное от

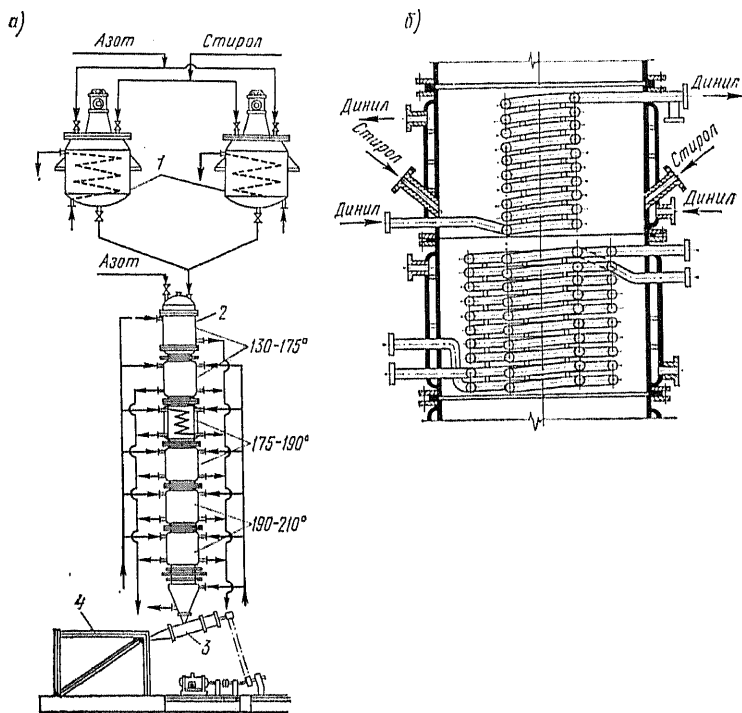


Рис. 41. Схема непрерывной блочной полимеризации стирола (а) и схема царги (б)

остаточного мономера. Непрерывная полимеризация осуществляется в башне (башенный способ), построенной по принципу «идеального вытеснения». Действие этого аппарата состоит в непрерывном поступлении исходных веществ, которые перемещаются сверху вниз и в результате взаимодействия образуют полимер. Последний непрерывно вытесняется из башни реакционной смесью, поступающей в ее верхнюю часть. Время нахождения форполимера в башне должно обеспечивать необходимую полноту конверсии мономера.

Башенный способ производства полистирола непрерывной блочной термической полимеризацией показан на рис. 41. Установка состоит из двух алюминиевых реакторов 1 и башни (колонны) 2, изготовленной из хромоникелевой стали. В реакторах проводится предварительная полимеризация стирола до конверсии около 35%.

Реакторы имеют емкость 2 м<sup>3</sup> каждый и снабжены лопастными мешалками, а также рубашками и змеевиками, по которым циркулирует вода, горячая в течение индукционного периода и холодная после начала процесса полимеризации. В результате умеренного охлаждения в реакторах устанавливается и поддерживается постоянная температура в пределах 75—85°C.

Смесь мономера и полимера находится в реакторах приблизительно в течение 60 ч при непрерывной подаче азота, для предотвращения окисления стирола и полистирола кислородом воздуха. Из реакторов полученный форполимер постепенно поступает в башню для окончательной полимеризации. Башня высотой 7 м состоит из шести царг (секции) диаметром 0,65 м, причем верхняя имеет только обогревательную рубашку, а остальные снабжены и змеевиками (рис. 41, б). Обогрев царг осуществляется высококипящим органическим теплоносителем — эвтектической смесью дифенила  $C_6H_5 - C_6H_5$  (26,5%) и дифенилоксида  $C_6H_5 - O - C_6H_5$  (73,5%). Тепловой режим устанавливают для каждой царги таким образом, чтобы полимеризация закончилась по истечении 25—30 ч пребывания реакционной смеси в колонне. Чем быстрее нарастает температура в секциях башни при постоянной температуре 100—110°C в первой царге, тем быстрее происходит процесс полимеризации и, следовательно, тем выше производительность башни. Однако при этом снижается качество получаемого полимера и его молекулярная масса. Полимеризация протекает в атмосфере азота при постоянном уровне форполимера в башне, причем пары стирола, выходящие из колонны, улавливаются холодильником (на рисунке не показан).

Расплавленный полистирол, практически не содержащий мономера (менее 1%), из нижней царги при температуре от 180 до 235°C (в зависимости от принятого режима) непрерывно поступает в конусообразную часть башни, соединенную со шнеком 3. Последний выдает готовый полимер в воздушный холодильник 4 (или в ванну с водой), откуда он поступает в дробилку.

Блочный полистирол выпускают в виде мелкого или крупнозернистого порошка, а также в виде гранул размером не более 10—6 мм. Упаковывают его в четырехслойные бумажные непропитанные мешки с содержимым не более 50 кг.

**Эмульсионный метод полимеризации стирола.** Наряду с получением полистирола непрерывным блочным методом широко распространены промышленный способ водно-эмульсионной полимеризации стирола, который позволяет вести процесс с большой скоростью при умеренной температуре и получать высокомолекулярный полимер.

**Условия полимеризации в эмульсии.** В состав эмульсии кроме стирола обычно входит вода, эмульгатор, инициатор и регулятор поверхностного натяжения. Полимеризация эмульгированного стирола протекает сначала в мицеллах мыла, в которых растворен мономер. Образовавшийся полимер растворяет капельки стирола, распределенные в эмульсии, и таким образом возникают полимерно-мономерные частицы малого размера, в которые переходят мицел-



лы мыла и где в дальнейшем протекает реакция полимеризации. Переход стирола в полимерные частицы понижает концентрацию мономера, в результате чего скорость процесса полимеризации уменьшается, однако последняя значительно превышает скорость реакции в массе мономера.

Эмульгаторами при полимеризации стирола служат различные натриевые и аммониевые мыла, как касторовое мыло, олеаты и абитаты, соли сульфокислот высококипящих парафиновых углеводородов, сульфокислоты высших спиртов жирного ряда и др. Применяют эмульгаторы в количестве 1,5—3% от массы стирола. Уменьшение концентрации эмульгатора снижает скорость полимеризации (увеличивается продолжительность), но при этом возрастает молекулярная масса получаемого полистирола. Уменьшение скорости процесса полимеризации с понижением концентрации эмульгатора объясняется сокращением суммарной поверхности полимерно-мономерных частиц в результате увеличения их размеров при уменьшении их количества. Суммарная поверхность, стабилизированная молекулами мыла, ограничивает скорость диффузии мономера из частиц и этим предопределяет продолжительность полимеризации.

Увеличение молекулярной массы полистирола при уменьшении содержания эмульгатора связано с сокращением в полимерно-мономерных частицах количества активных радикалов, дающих начало роста молекул полимера. Однако на практике целесообразнее регулировать величину молекулярной массы изменением концентрации инициатора, поскольку уменьшение количества эмульгатора значительно замедляет процесс полимеризации. Слишком высокая концентрация эмульгатора затрудняет разрушение эмульсии и отмывку полимера в связи с получением очень мелких частиц водной дисперсии полистирола.

Продолжительное и энергичное перемешивание реакционной массы необходимо для равномерного распределения стирола в водной фазе и получения одинаковой дисперсности для поддержания постоянной температуры во всем объеме смеси. Оптимальный режим перемешивания устанавливается для каждой системы во избежание разрушения эмульсии. Некоторое повышение температуры облегчает эмульгирование стирола в результате снижения вязкости среды.

Быстрое получение высококачественной эмульсии обеспечивается медленным введением при перемешивании дисперсной фазы (мономера) в дисперсную среду, залитую в реактор.

Инициаторами эмульсионной полимеризации стирола служат растворимые в воде вещества, легко разлагающиеся при нагревании с образованием свободных радикалов. В качестве инициаторов наиболее часто применяются (в количестве 0,1—1,0% от массы мономера): персульфаты калия и аммония, перекись водорода, гидроперекись кумола, диазоаминобензол, динитрил азоизомасляной кислоты, надсернистый калий. Персульфаты активнее перекиси водорода, особенно при добавлении веществ, ускоряющих их раз-

ложение, например азотнокислого серебра (или кислот), что значительно сокращает время полимеризации.

Ускорение процесса полимеризации и снижение температуры реакции достигается применением в качестве инициатора систем, состоящих из окислителя (инициатора) и восстановителя (сернистых соединений, солей металлов переменной валентности и др.). В этом случае распад перекисных соединений на свободные радикалы ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$ ) происходит при пониженной температуре, так как требует меньшей затраты энергии.

Влияние концентрации инициатора на продолжительность и степень полимеризации, протекающей при постоянной температуре (60°C) и концентрации эмульгатора (0,019 моль/л), показано в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость процесса полимеризации от концентрации инициатора  $\text{H}_2\text{O}_2$

Наименование	Концентрация инициатора, моль/моль стирола				
	3,42	1,37	0,69	0,34	0,14
Продолжительность полимеризации, мин	45	65	90	120	240
Молекулярная масса (M) полистирола, $M \cdot 10^{-3}$	130	247	404	700	1130

Регуляторами эмульсионной полимеризации стирола служат вещества, снижающие поверхностное натяжение системы (повышающие дисперсность эмульсии). Это в первую очередь спирты.

В качестве регуляторов применяют также вещества, поддерживающие постоянное значение рН среды, которое изменяется в процессе полимеризации. Повышение кислотности ускоряет разложение инициатора, что приводит к увеличению скорости реакции полимеризации и снижению молекулярной массы полимера, который приобретает пониженные физико-механические свойства и значительную полидисперсность. Соединения, устраняющие разветвленность у растущей макромолекулы полистирола и снижающие таким образом его молекулярную массу (как меркаптаны), являются регуляторами полимеризации.

Эмульсионный метод может осуществляться как периодически, так и непрерывно путем проведения технологического процесса при такой последовательности операций: удаление ингибитора из стирола, полимеризация стирола, коагуляция латекса (осаждение полимера), отделение маточного раствора, промывка полистирола, центрифугирование, сушка, измельчение и просеивание полимера. Эмульсионный метод полимеризации особенно экономичен, если полистирол выделяется из эмульсии путем испарения воды. При этом в полимере остаются все добавки, введенные в эмульсию, в резуль-

тате чего снижаются величины некоторых показателей и в том числе устойчивость к действию воды и химических реагентов.

Очистка стирола от ингибитора (гидрохинона) производится обработкой его 10%-ным раствором едкой щелочи, 1 масс. ч. которой расходуется на 2 масс. ч. стирола. Обработка ведется в специальном чугунном котле сначала при перемешивании в течение 1 ч, а затем отстаивании в течение 2 ч. Далее раствор щелочи сливают и

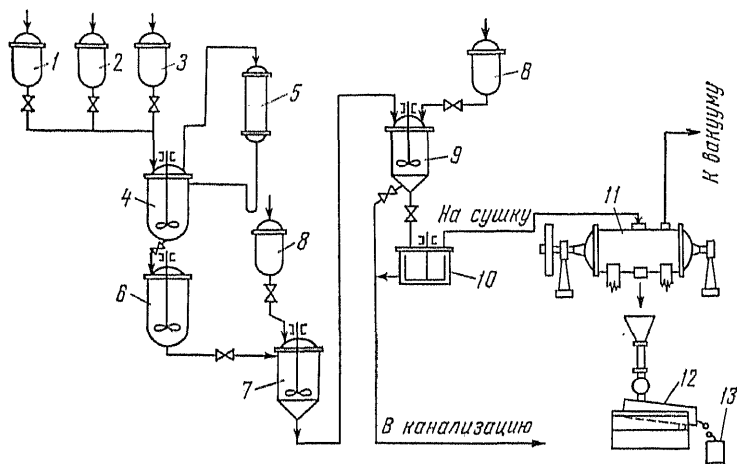


Рис. 42. Схема получения полистирола эмульсионным периодическим методом

стирол перекачивают вакуумированием в хранилище, расположенное в цехе.

*Периодический метод получения эмульсионного полистирола* (рис. 42). Полимеризатором служит чугунный эмалированный реактор 4 емкостью 3—5 м<sup>3</sup> со сферическим дном, имеющий паровую рубашку, лопастную или рамную мешалку и обратный холодильник 5. Для проведения полимеризации в реактор из мерника 2 заливается деминерализованная вода, подвергнутая дистилляции или очистке ионообменными смолами. Затем из мерника 3 в реактор поступает эмульгатор — 25%-ный водный раствор касторового мыла, полученного обработкой касторового масла 20%-ным раствором едкой щелочи при температуре 80—90°C.

Раствор эмульгатора перемешивается в реакторе с водой при температуре 50°C в течение 20—30 мин, после чего из мерника 1 подают стирол и по истечении 15 мин вводят через люк инициатор — раствор персульфата калия или замешанный в воде надсерпокислый калий. Реакционная масса нагревается до 70°C паром через рубашку реактора при включенном обратном холодильнике и энергичном перемешивании в течение 1,5—2,0 ч. Дальнейшее нагревание до температуры 90—95°C происходит за счет тепла, выде-

ляющегося при полимеризации стирола. Реакция продолжается еще 2—3 ч и заканчивается при содержании остаточного мономера не более 0,5%. Из реактора эмульсию передают в промежуточный бак 6, из которого она поступает для коагуляции в осадительный бак 7. Этот аппарат изготовляют из нержавеющей стали или эмалированного чугуна и снабжают мешалкой, паровым барботером и рубашкой для охлаждения. Осаждение полистирола из высокодисперсной стойкой эмульсии производят понижением рН среды до 6—6,5 путем введения кислоты (соляной, серной) или солей, дающих кислую реакцию в растворах (сернокислый алюминий, алюмокальциевые квасцы).

В осадитель предварительно подают из мерника 8 дистиллированную воду и загружают через люк квасцы из расчета получения раствора 1%-ной концентрации. Квасцы растворяются при перемешивании в течение 10—15 мин, после чего из промежуточного бака тонкой струей сливается в осадитель эмульсия, и перемешивание продолжается еще 15—20 мин. Затем смесь подогревается через барботер острым паром до 85°C, и процесс осаждения заканчивается через 45—80 мин, когда проба разделяется на два слоя: нижний, содержащий осажденный полистирол, и верхний, состоящий из прозрачного водного раствора.

Из осадителя взмученный в воде полимер переводят в лавер 9, куда из мерника 8 поступает дистиллированная вода с температурой 70—80°C. Лавер представляет собой цилиндрический аппарат из алюминия или нержавеющей стали, имеющий коническое ложное днище и рамную мешалку. Содержимое осадителя и вода для промывания поступают через верхние штуцера в крышке лавера: маточный раствор и промывные воды после осаждения полимера сливаются через боковой штуцер и ловушку в канализацию.

Промывание полистирола производится несколько раз. После последней промывки вода не отстаивается, и полученная суспензия полистирола в несколько приемов сливается тонкой струей в центрифугу 10, изготовленную из нержавеющей стали. Отделение полимера от воды продолжается 20—30 мин, после чего он с содержанием 60—70% влаги выгружается из центрифуги и поступает на сушку, которая производится стационарным методом в сушильных барабанах или в полочных вакуум-сушилках 11 (при 70°C) до содержания влаги не более 0,5%. Производственный цикл заканчивается измельчением полимера в шаровых мельницах или дезинтеграторах, просеиванием его на сите 12 и упаковкой в бумажные мешки 13.

*Непрерывный метод получения эмульсионного полистирола* приобретает все большее значение в связи с развитием производства пластических масс. Для ускорения реакции эмульсионной полимеризации в качестве инициаторов применяют окислительно-восстановительные системы, вызывающие выделение большого количества тепла, для отвода которого полимеризационные аппараты должны обладать сильно развитой поверхностью теплообмена.

По непрерывному методу водноэмульсионная полимеризация

может быть осуществлена в блоке аппаратов «идеального смешения» (рис. 43). В смесителе 1 готовят эмульсию, в которую входят растворенные в воде восстановитель и эмульгатор, а также раствор инициатора в мономере. Готовая эмульсия проходит через подогреватель 2 и поступает в полимеризаторы 3, число которых определя-

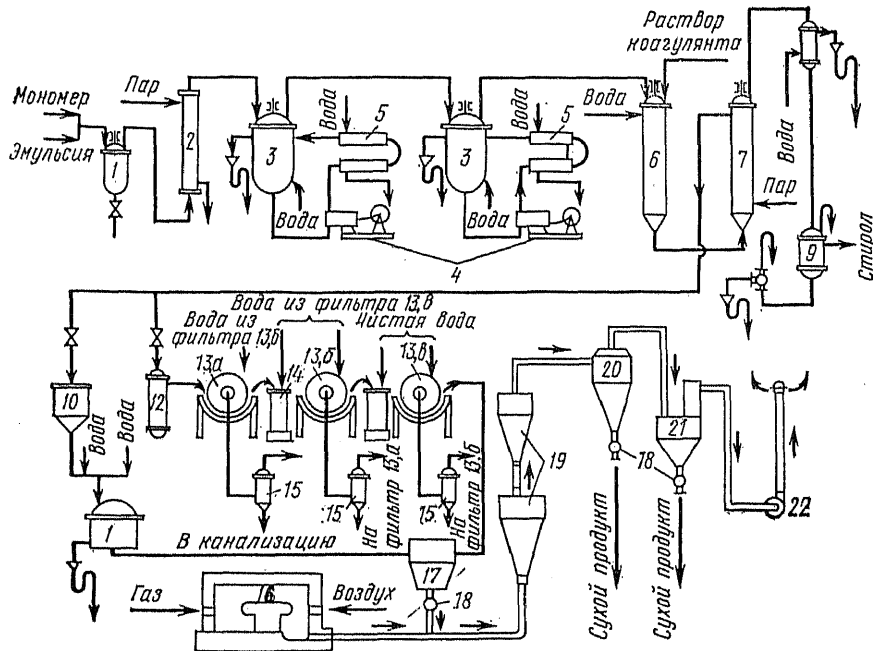


Рис. 43. Схема непрерывного получения полистирола по методу водноэмульсионной полимеризации:

1 — смеситель; 2 — подогреватель; 3 — полимеризаторы; 4 — насосы; 5 — теплообменники; 6 — коагулятор; 7 — отпарной аппарат; 8 — конденсатор; 9 — флорентийский сосуд; 10 — мутильник; 11 — центрифуга; 12 — гидрозатвор; 13 — вакуум-фильтры; 14 — репульсаторы; 15 — делительные сосуды; 16 — калорифер; 17 — бункер; 18 — питатель; 19 — сушильный агрегат; 20 — циклон; 21 — рукавный фильтр; 22 — вентилятор

ется расчетом. Воздух вытесняется из всех аппаратов (1, 2 и 3) через воздушники, расположенные на крышках, путем заполнения системы эмульсией, движение которой происходит при помощи дозирочных насосов.

В рубашке полимеризаторов циркулирует вода или другой теплоноситель, поддерживающий постоянную температуру в процессе полимеризации стирола. Для отвода избытка тепла латекс при помощи поршневых насосов 4 подается из полимеризаторов в выносные теплообменники 5 и поступает обратно в реакторы. Для осаждения полистирола латекс из последнего реактора непрерывно поступает в коагулятор 6, в который также непрерывно подается определенное количество раствора коагулянта и воды для разбавле-

ния эмульсии. Укрупнение частиц полученной суспензии и отгонка непрореагировавшего стирола производится острым паром в отпарном аппарате 7; мономер проходит через конденсатор 8 и флорентийский сосуд 9.

Отмывка суспензии показана в двух вариантах. По первому варианту суспензия полимера из аппарата 7 поступает в гидрозатор 10, откуда переходит на систему непрерывно действующих вакуум-фильтров 11 с промежуточной репульсацией в аппарате 12. По второму варианту отмывки суспензия из аппарата 7 направляется в гидрозатор 13, откуда поступает на автоматическую центрифугу 14.

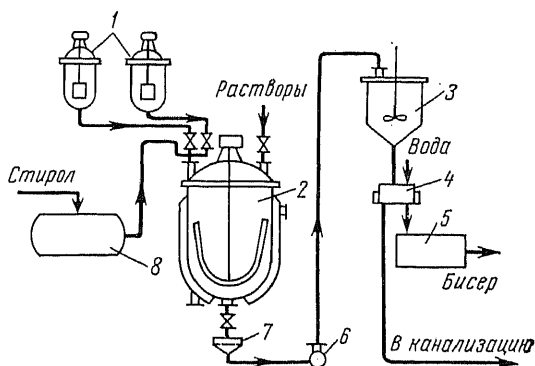


Рис. 44. Схема получения суспензионного полистирола

В обоих вариантах применяют противоточную ступенчатую промывку полистирола, который в сыром виде поступает в бункер 16, входящий в систему аэрофонтанной сушилки.

Из бункера полимер при помощи питателя 21 подается в сушильный агрегат 17, где сушится во взвешенном состоянии и выходит из питателей циклона 18 и рукавного фильтра 19 в виде сухого продукта. Воздух для сушки поступает из огневого калорифера 15, действующего на топливном газе, и выбрасывается в атмосферу вентилятором 20.

**Суспензионный метод производства полистирола** по ряду свойств близок к блочному. Полимеризация стирола в суспензии осуществляется периодическим методом (рис. 44). В мерниках 1 предварительно готовят растворы эмульгатора и инициатора в стироле. В качестве инициаторов применяют перекись бензола, гидроперекись кумола и др. Водные растворы стабилизатора суспензии, как правило, получают непосредственно в реакторе 2. Последний изготовляют из нержавеющей стали или изнутри эмалируют, причем стенки должны иметь гладкую поверхность для предотвращения прилипания полимера, что резко уменьшает их теплопроводность. Реактор емкостью 5—10 м<sup>3</sup> снабжен рубашкой для нагревания и охлаждения, мешалкой лопастного типа и контрольно-измерительными приборами для поддержания оптимальных условий полимеризации.

После приготовления водной фазы, для чего используют дистиллированную воду, и введения в реактор стирольных растворов инициатора и пластификатора туда же из складской емкости 8 подают стирол, очищенный от ингибитора. Температура реакционной мас-

сы постепенно повышается, и процесс полимеризации продолжается 12—15 ч (при 85—120°C).

В зависимости от марки получаемого полистирола устанавливают режим. Процесс полимеризации проводят при непрерывном интенсивном перемешивании во избежание агломерации гранул недополимеризованного полистирола в реакционной массе, что приводит к получению необратимого брака.

Содержимое реактора по окончании процесса полимеризации охлаждают до температуры 40—50°C, после чего оно поступает на сито 7 для удаления крупных гранул (более 3 мм). Затем шламочный насос 6 передает суспензию в промежуточную емкость 3, откуда она самотеком поступает на отжим и промывку в шнековую центрифугу 4 непрерывного действия. В центрифуге происходит отделение бисера (гранул) от маточного раствора, который направляется на установку для очистки сточных вод. Промытый дистиллированной водой и отжатый полистирол в виде бисера, содержащего около 2% влаги, непрерывно поступает в сушилку 5, где высушивается до остаточной влажности 0,2%.

Сушка производится в сушилках на вибрационных конвейерах со встречным потоком горячего воздуха или во вращающихся барабанных сушилках. Сухой полистирол транспортируют в отделение переработки, где он смешивается в аппарате из нержавеющей стали с красителями, антиокислителем и необходимым количеством пластификатора, после чего подвергается экструзии и гранулированию и далее упаковывается в многослойные бумажные мешки.

**Полимеризация стирола в растворе.** Промышленное изготовление полистирола в растворе не имеет широкого распространения, так как полученный полимер обладает низкой молекулярной массой и, кроме того, полное удаление и регенерация растворителя представляют значительные трудности, осложняя аппаратное оформление технологического процесса.

Получение полистирола полимеризацией стирола в растворе осуществляется периодическим и непрерывным методами, состоящими из полимеризации, выделения из раствора полимера и его дробления. Обычно для полимеризации готовят раствор, содержащий 15—30% стирола. В реакционную массу вводят 0,6—0,8% инициатора и другие компоненты; процесс полимеризации протекает при температуре 60—80°C.

В зависимости от типа растворителя полимер получают в виде порошка или лака различной вязкости. Порошок отделяют от растворителя отгонкой последнего, а также путем центрифугирования. При получении раствора полистирола в виде лака последний или используют непосредственно доведением до нужной концентрации, или получают из него твердый полистирол отгонкой растворителя.

Непрерывная полимеризация стирола в растворе осуществляется на установке, представленной на рис. 45. Реакторами служат полимеризационные колонны 4, 5 и 6, снабженные мешалками и рубанками для обогрева и охлаждения. В колонны, работающие последовательно, смесь стирола и растворителя поступает с помощью

насоса 3, в который из мерников 1 и 2 подают мономер и растворитель в определенном соотношении. В каждой колонне в соответствии с принятым режимом в трех зонах автоматически регулируется температура полимеризации. Для начала процесса раствор стирола в верхней зоне колонны 4 подогревается паром или жидкой дифенильной смесью. Дальнейшее прохождение реакционного раствора

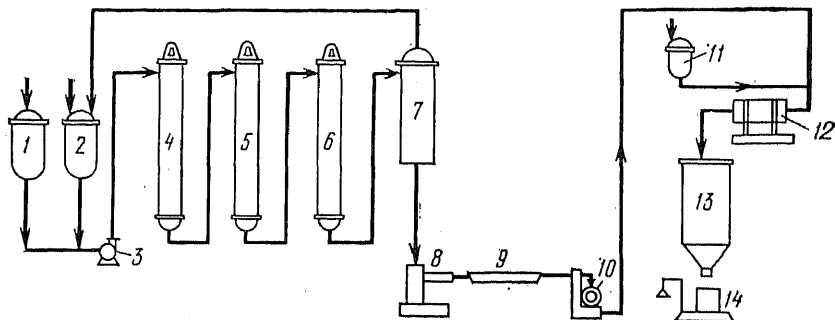


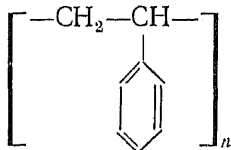
Рис. 45. Схема непрерывной полимеризации стирола в растворе

в колоннах 4 и 5 требует отвода тепла, выделяемого экзотермической реакцией полимеризации, которая замедленно протекает в последнем реакторе, где снова требуется подогрев извне.

Вязкий раствор полистирола после выхода из колонны 6 образует поток, разделенный на отдельные струи (до 20), поступающие в испаритель 7 для удаления растворителя и остаточного стирола (при температуре 225°C); последние после конденсации и рекуперации возвращаются в соответствующие мерники 1 и 2. В дальнейшем для каждой струи предусматривается отдельный комплект оборудования. Размягченный полистирол направляют в экструдер 8, откуда он выходит в виде ленты, охлаждаемой водой в ванне 9. Затем полимер, измельченный с помощью дробилки 10, пневмотранспортером подается в устройство для смазки 12, в которое из мерника 11 поступает смазка. Порошкообразный полистирол ссыпается в сборник 13, откуда поступает на упаковку в мешки на весах 14.

## 2. Свойства и применение полистирола

Полистирол представляет собой смесь полимергомологов предельных углеводородов с общей формулой





где  $n$  — число звеньев макромолекулы, определяющее ее длину, т. е. степень полимеризации, которая для промышленных образцов находится в пределах от 500 до 2000, что соответствует молекулярной массе от 50 000 до 200 000.

Схематическое изображение регулярного строения части молекулы полистирола показано на рис. 46 (черными кружками обозначены атомы углерода, а белыми — атомы водорода). Молекулярная цепь полистирола имеет преимущественно линейное строение с небольшим количеством разветвлений, возникающих в результате реакций передачи цепи между образовавшимися молекулами гомополимера и растущими радикалами; число и размер разветвлений изменяется в зависимости от условий и степени полимеризации. Период идентичности по оси включает три мономерных звена.

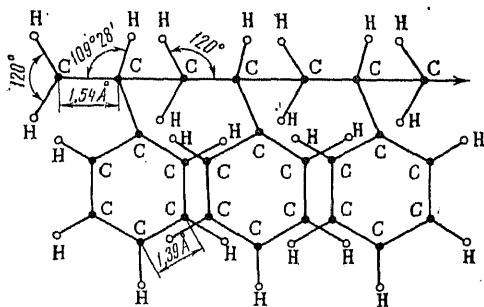


Рис. 46. Схема строения молекулы полистирола.

Полистирол, применяемый в технике, имеет аморфное строение. Фенильные группы расположены беспорядочно относительно основной цепи, что препятствует возникновению кристаллических участков в связи со значительно большим размером фенильной группы (по сравнению с атомом водорода).

Стереорегулярный полистирол можно получить при анионной полимеризации растворенного в бензоле стирола в присутствии катализатора  $TiCl_3$  и  $Al(C_2H_5)_3$  при температуре 60—75°C. Получаемый изотактический полимер содержит до 50% кристаллической фазы.

Структуру аморфного полистирола можно упорядочить растяжением его при повышенной температуре, что способствует увеличению прочности и повышению упругости полимера, причем последнее объясняется уменьшением внутренних напряжений.

Полистирол при обычной температуре представляет собой твердый прозрачный материал, похожий на стекло, пропускающий до 90% лучей видимой части спектра. Он бесцветен, лишен запаха и вкуса, физиологически безвреден и легок в сравнении с другими пластмассами. Горит полистирол коптящим пламенем.

Основные свойства полистирола:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1040—1060
Температура стеклования, °C	78—85
Теплостойкость по Мартенсу, °C	75—85
Удельная теплоемкость, кДж/кг.°C	1,34
Коэффициент теплопроводности, Вт/м.°C	0,09—0,16
Коэффициент линейного термического расширения	(6—8) 10 <sup>-5</sup>

ния

Водопоглощение за 24 ч, %	0,04
Показатель преломления	1,59—1,60
Горючесть, см/мин	1,27—2,54
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	12—22
Предел прочности, МПа:	
при растяжении	35—60
при изгибе	55—130
при сжатии	80—110
Твердость по Бринеллю, МПа	140—160

Эмульсионный полистирол в отличие от блочного и от полимера, полученного в растворе, обладает более высокой теплостойкостью и рядом повышенных физико-механических свойств. Наша промышленность вырабатывает полистирол общего назначения по ГОСТ 20282—74.

Полистирол, как неполярное соединение, легко растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах и других неполярных органических растворителях. Лучшими растворителями, кроме стирола, являются тетрахлорэтан, изопропилбензол, хлороформ, ксилол, толуол, бензол, четыреххлористый углерод, диоксан, пиридин, сероуглерод, метилэтилкетон, циклогексанон, бутилацетат. Некоторое отрицательное воздействие (ухудшение поверхности) оказывают на полистирол бензин, керосин, скипидар, высшие спирты, эфирные масла, в которых он не растворим, как и в низших спиртах, эфире, феноле, уксусной кислоте и воде; полистирол непроницаем для паров воды. Изотактический полимер обладает меньшей растворимостью в сравнении с аморфным полистиролом.

На физико-механические свойства полистирола в значительной мере влияет метод его получения, молекулярная масса, полидисперсность и ряд других факторов. При большом содержании низкомолекулярной фракции снижается прочность на разрыв, удар, изгиб, а также температура размягчения полимера; наличие высокомолекулярных фракций затрудняет переработку полистирола. Нагревание полимера, особенно выше температуры стеклования, приводит к снижению почти всех его прочностных характеристик, в том числе предела прочности при растяжении, как показано на рис. 47 для блочного полистирола.

До температуры стеклования для полистирола характерна небольшая величина удлинения при разрыве (3—4%); при более высокой температуре полистирол становится эластичнее, а затем мягким и липким, постепенно превращаясь в вязкую жидкость (около 185°C). Максимальной рабочей температурой, при которой можно применять полистирол, является температура 70—75°C.

Теплостойкость полистирола при достижении определенной степени полимеризации не зависит от молекулярной массы, но значительно снижается при увеличении содержания мономера. Эта закономерность объясняется тем, что температура размягчения полимера связана не с подвижностью цепей в целом, а лишь с подвижностью отдельных звеньев макромолекул и поэтому зависит от характера связи между звеньями. При высоких температурах (250—

300°C) происходит деполимеризация полистирола с выделением мономера и других веществ, как, например, ди- и трифенилбензола.

Полистирол, как и большинство пластиков, обладает ползучестью — способностью деформироваться при длительном воздействии нагрузки. На рис. 48 даны кривые зависимости деформации блочного полистирола от времени действия нагрузок различной ве-

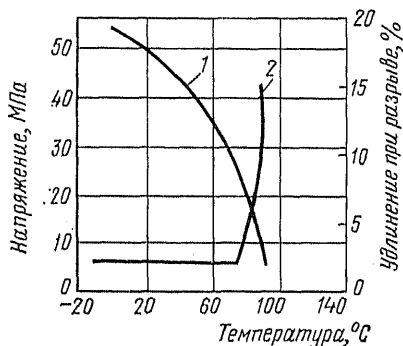


Рис. 47. График зависимости предела прочности блочного полистирола от температуры:

1 — при растяжении; 2 — относительного удлинения при разрыве

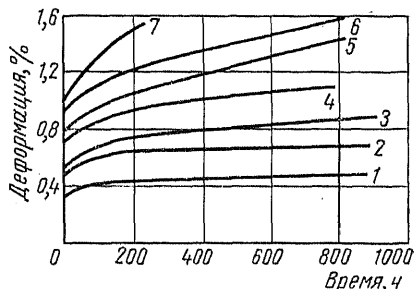


Рис. 48. График зависимости ползучести блочного полистирола от напряжения:

1 — 12 МПа; 2 — 16 МПа; 3 — 18 МПа; 4 — 22 МПа; 5 — 23 МПа; 6 — 24 МПа; 7 — 28,5 МПа

личины. Из графика видно, что деформация полистирола под воздействием постоянной нагрузки увеличивается со временем, причем ползучесть тем больше, чем выше напряжение в материале. Аналогичное изменение ползучести полистирола наблюдается и при нагревании полимера, который при комнатной температуре и без нагрузки почти лишен текучести.

Кроме высоких физико-механических показателей и почти абсолютной водостойкости, а также превосходных изоляционных и оптических свойств одним из достоинств полистирола является его высокая устойчивость к действию агрессивных сред. Атмосферостойкость и химическая стойкость полистирола объясняются насыщенностью углеродной цепи и присутствием фенильных групп. При комнатной температуре полимер стоек к действию концентрированных кислот (за исключением ледяной уксусной и азотной; последняя, как и другие окислители, разрушает полистирол).

Разбавленные и концентрированные (до 40%) щелочи не действуют на полимер, так же как и низшие спирты, глицерин, масла (минеральные и растительные) и растворы различных солей. Полистирол обладает удовлетворительной светостойкостью, за исключением длительного воздействия солнечного света или ультрафиолетовых лучей. Старение полимера обусловлено фотохимическим катализом присоединения кислорода к остаточным ненасыщенным

группам, что всегда сопровождается окрашиванием полимера; стабилизируют его добавлением сильных органических аминов.

Недостатками полистирола, ограничивающими его применение в строительной технике, являются следующие свойства: недостаточная теплостойкость, хрупкость (невысокая прочность при воздействии ударных нагрузок, причем на ударную вязкость до температуры стеклования мало влияет нагревание), плохая устойчивость к действию органических растворителей и возникновение внутренних напряжений, приводящих к разрушению материала в изделиях.

Наличие внутренних напряжений в изделиях из полистирола снижает его физико-механические показатели. Напряжения распределены неравномерно по длине и сечению изделия. В оболочке изделия сосредоточены основные ориентационные напряжения, возникающие у стенок формы, в результате деформации молекул полимера. Понизить внутреннее напряжение, т. е. уменьшить различие в свойствах внутренних и наружных слоев материала, можно изменением конструкции пресс-формы и параметров литья, а также отжигом готовых изделий. Отжиг обычно производится в течение 1—3 ч при температуре 80—85°C с последующим ступенчатым охлаждением.

В строительной технике полистирол в основном применяют для производства пенополистирола методом поризации полистирола, в результате чего он получает пористое строение и, следовательно, малую теплопроводность. Пенополистиролы различных марок (ПС-1, ПС-4, ПС-Б и др.) достаточно широко применяют как теплоизоляционный материал, главным образом, в панельном производстве. Это один из самых легких и малотеплопроводных изоляционных строительных материалов. Применяют его в виде плиток различной толщины и в виде скорлуп для изоляции трубопроводов.

Получили распространение в строительстве полистирольные облицовочные плитки для стен подсобных помещений, ванных комнат, санитарных узлов, кухонь. Изготавливают их по ГОСТ 9589—72 методом литья под давлением с применением литьевых машин.

Из полистирола делают также трубки для электропроводки методом экструзии. В соответствии с ГОСТ 12998—73 из блочного полистирола изготавливают полистирольную пленку различных марок и сортов в зависимости от назначения. Применение пленок в строительной технике весьма ограничено из-за низкой теплостойкости и хрупкости. В этом отношении они не могут конкурировать с полиэтиленовыми и поливинилхлоридными пленками.

### 3. Модифицированный полистирол

Для устранения недостатков, присущих полистиролу, ведутся большие работы по разработке новых видов полистирольных пластиков с улучшенными тепловыми, химическими и физико-механическими свойствами. Необходимо отметить, что улучшение одних свойств часто влечет за собой ухудшение других.

Применяют различные способы модификации гомополимера сти-

рола: совмещение с синтетическими каучуками, сополимеризация с другими мономерами, полимеризация производных стирола (замещенных в ядре).

**Ударопрочный полистирол.** Повышенная хрупкость полистирола ограничивает его применение в изделиях, которые подвергаются ударным нагрузкам при эксплуатации.

Ударопрочный полистирол получают совмещением (блок-сополимеризацией) полистирола с синтетическими каучуками или прививкой к каучукам. Оба метода повышают ударную прочность при сохранении определенной жесткости материала и без заметного снижения температуры размягчения. Блок-сополимеризация — это один из методов получения сополимеров, приводящий к изменению степени полимеризации. Макромолекулы блок-сополимера представляют собой длинные участки (блоки) из звеньев одного мономера (или сополимера), которые чередуются с блоками звеньев другого мономера. Получаемые таким образом сополимеры, состоящие из разнородных рядов, не обязательно равных, сочетают свойства участвующих в реакции полимеров и мономеров. Совмещение можно осуществить простым смешением суспензионного полистирола с каучуками в смесителях Бенбери и экструзионных машинах. Гомогенная масса получается в смесителе при температуре 180—190°C в течение 10 мин и экструдирована при температуре 180—230°C.

При смешении полистирола с акрилонитрилбутадиеновым (нитрильным) каучуком повышаются не только ударопрочность, но и стойкость к маслам и растворителям. Совместимость нитрильного каучука с полистиролом ограничена, поэтому последний для приготовления смесей заменяют сополимером стирола с акрилонитрилом, который при содержании 10—15% обеспечивает хорошее совмещение сополимера с 10—25% нитрильного каучука. Чтобы избежать растворения каучука в сополимере, снижающего теплостойкость материала, применяют разветвленный каучук, способный к дисперсному распределению в сополимере. Разветвленность в структуре макромолекулы каучука получают при добавлении в процессе перемешивания перекиси.

Физико-механические свойства такого блок-сополимера (СНП) зависят от содержания акрилонитрила в сополимере его со стиролом и в каучуке, а также от соотношения сополимера и каучука в смеси. Материал СНП выпускают нескольких марок, различающихся соотношением компонентов.

Физико-механические показатели материалов, пригодных для переработки литьем под давлением (а также прессованием и экструзией):

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1140—1150
Теплостойкость по Мартенсу, °С	73—75
Рабочая температура, °С	65—70
Водопоглощение за 24 ч, %	0,07—0,10
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	22—45
Предел прочности при растяжении, МПа	40—50
Твердость по Бринеллю, МПа	120—150

Привитые сополимеры имеют своеобразную разветвленную структуру макромолекулы, в которой к основной цепи одного мономера (или сополимера) присоединяются в виде боковых ветвей полимерные цепи другого мономера (или сополимера). Таким образом, звенья основной цепи и звенья боковых цепей имеют различный химический состав. Присоединение боковых ветвей в отдельных звеньях линейных макромолекул происходит по месту свободных валентностей. Последние образуются при отщеплении непрочно связанных отдельных атомов или групп в результате термического воздействия, облучения и т. д. Прививка сополимера стирола к каучуку происходит по месту двойных связей. За счет образования разветвленной структуры привитых сополимеров значительно увеличивается их молекулярная масса.

Процесс прививки полистирола к каучукам может осуществляться путем блочной или эмульсионной сополимеризации. В первом случае стирол или смесь стирола с акрилонитрилом сополимеризуется с растворенным в мономере стиролбутадиеновым или полибутадиеновым каучуком. В случае эмульсионной полимеризации указанные каучуки применяются в виде латексов, причем используется и латекс нитрильного каучука.

В реакционную смесь, содержащую не менее 25% синтетического каучука (СКН или СКС), перед полимеризацией вводят стабилизатор, смазку и другие ингредиенты. Привитую сополимеризацию по блочному методу осуществляют с применением инициатора или без него при ступенчатом повышении температуры, которая, как и продолжительность процесса, зависит от состава исходной смеси и типа применяемого оборудования. Привитой сополимер, получаемый этими способами в смеси с гомополимером стирола, образуется при полимеризации, представляет собой ударопрочный полистирол (семи различных марок) с ударной вязкостью до 70—80 кДж/м<sup>2</sup>, т. е. в 3—5 раз превышающей прочность на удар гомополимера стирола.

В сравнении с ударопрочным полистиролом на основе смесей (марки СНП) привитой сополимер (марка УП) обладает меньшей плотностью (1020—1040 кг/м<sup>3</sup>) и пониженной прочностью при растяжении (25—32 МПа). Но основное их отличие заключается в поведении при низкой температуре: так, ударная вязкость СНП снижается при температуре —20°С с 15—40 кДж/м<sup>2</sup> до 1—2 кДж/м<sup>2</sup>, в то время как сополимер марки УП не теряет прочности на удар даже при —30°С.

**Теплостойкий полистирол.** Увеличение теплостойкости полистирола достигается полимеризацией замещенных в ядре стиролов или получением сополимеров стирола.

Наибольшее применение в технике нашли полимеры хлорпроизводных стирола (полимонохлорстирол, 2,5-полидихлорстирол и др.). Полидихлорстирол, получаемый эмульсионной полимеризацией мономера, имеет теплостойкость (по Мартенсу) не ниже 110°С и сохраняет большую часть других ценных свойств полистирола. Он не способен к горению благодаря высокому содержанию хлора.

Более удачным способом модифицирования стирола для повышения теплостойкости полимера является сополимеризация его с небольшим количеством других винильных мономеров (акрилонитрилом, дивинилбензолом,  $\alpha$ -метилстиролом и др.).

Сополимеры стирола с акрилонитрилом получают в растворе эмульсии, но чаще всего суспензионным методом. Акрилонитрил вводят в цепь полистирола в количестве 10—30%, что обеспечивает повышение теплостойкости, ударной прочности и стойкости к старению. Повышается также, особенно с увеличением содержания акрилонитрила, термостабильность полимера, более устойчивого к деструкции при 180°C по сравнению с полистиролом.

Эти сополимеры (СН) выпускаются в виде бесцветных (слегка желтоватых) порошков или гранул, применяемых главным образом для литья под давлением. Они также используются, как отмечалось выше, для получения ударопрочного пластика (СНП) методом механохимии. Сополимеры стирола с акрилонитрилом растворяются в ацетоне, хлороформе, метилэтилкетоне, циклогексаноне, этилацетате и других органических растворителях. Они более стойки, чем полистирол, к действию бензина, керосина, смазочных масел, четыреххлористого углерода, щелочей и неокисляющих кислот. Сополимеры СН обладают высокой атмосферостойкостью, сохраняя первоначальный блеск и механическую прочность при длительной (2 года) выдержке на свету.

Применяют также и трехкомпонентный сополимер стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом. Его физико-механические свойства, химическая стойкость (к бензину, маслу) и светостойкость лучше, чем у полистирола; он может быть использован для производства пленок и лаков.

Сополимеры стирола с дивинилбензолом имеют в результате сшивки последним длинных полистирольных цепей трехмерную структуру, чем и отличаются от других полистирольных пластиков. Такое строение макромолекул обеспечивает этим сополимерам повышенную теплостойкость (не ниже 110°C), зависящую от количества введенного дивинилбензола, нерастворимость и неплавкость. Учитывая последнее свойство, переработка их в изделия может производиться только из заготовок механическими способами. Заготовки сополимера получают блочной полимеризацией 7%-ного раствора дивинилбензола в стироле. Механические свойства сополимера изменяются в зависимости от содержания дивинилбензола. Так, ударная вязкость и предел прочности при растяжении достигают максимального значения при некоторых оптимальных количествах дивинилбензола (5% для показателя предела прочности при растяжении). Слишком большое (выше 30%) содержание дивинилбензола придает сополимерам излишнюю хрупкость.

Сополимеризация может также осуществляться и суспензионным методом, для чего в реакторе готовят смесь, которую нагревают в течение 9 ч до 90°C при непрерывном перемешивании. По окончании полимеризации сополимер в виде гранул отделяют от дисперсионной среды, промывают теплой водой и сушат.

Смесь состоит из следующих компонентов: водного раствора (0,7% -ного) натриевой соли карбоксиметил-целлюлозы — 77,2%; смеси мономеров (64% стирола, 10% дивинилбензола и 26% этилвинилбензола) — 22,6%; перекиси бензоила — 0,2%.

Сополимеры стирола с  $\alpha$ -метилстиролом (САМ), получаемые методом эмульсионной сополимеризации мономеров, содержат одну или две метильные группы в фенильном ядре. Они отличаются от полистирола повышенной теплостойкостью, которая имеет величину не ниже 100°C и достигает в некоторых случаях 125°C.

## ГЛАВА IX

### ПОЛИМЕРЫ ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Из широко применяемых полимеров винилового спирта и его производных большое значение в технике имеют поливиниловый спирт, его сложные и простые эфиры и поливинилацетаты. Получают поливиниловый спирт омылением полимеров сложных виниловых эфиров — чаще всего поливинилацетата. В силу этого целесообразно первоначально рассмотреть важнейший сложный эфир поливинилового спирта — поливинилацетат, а затем поливиниловый спирт и поливинилацетали.

#### 1. Поливинилацетат

**Сырье.** Винацетат  $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$  — бесцветная, легко подвижная жидкость с плотностью 930 кг/м<sup>3</sup> и вязкостью при 20°C — 0,432 Па·с, замерзающая при температуре ниже -84°C, с температурой кипения +73°C.

В промышленности винацетат получают взаимодействием ацетилена с уксусной кислотой в присутствии катализаторов.

Реакция идет по схеме



Известны жидкофазный и парофазный методы получения винацетата. По первому из этих методов реакция протекает при 60°C в присутствии солей ртути; по второму реакцию смесь пропускают над ацетатом цинка, нанесенным на активированный уголь или силикагель.

Очищают винацетат перегонкой с водяным паром или под вакуумом. Винацетат при наличии следов катализатора полимеризуется и его нельзя хранить без ингибиторов в закрытых сосудах, так как может произойти взрыв. В качестве ингибиторов применяют серу, резинат меди или дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  в количестве 0,01%. Наиболее важным свойством винацетата является его способность к полимеризации и сополимеризации с другими винильными производными, при этом образуются высокомолеку-



лярные полимеры, широко применяемые в промышленности (например, поливинилацетат).

Впервые винилацетат был синтезирован в 1912 г., в 1917 г. были описаны условия его полимеризации, а в 1920 г. организовано опытное его производство. В Советском Союзе исследования в области синтеза винилацетата были проведены С. Н. Ушаковым совместно с Ю. М. Файнштейном, Е. Н. Ростовским и И. А. Арбузой. Эти исследования привели к разработке оригинальной технологии синтеза винилацетата в паровой фазе.

**Получение.** Винилацетат легко полимеризуется под влиянием света, тепла, инициаторов и катализаторов. В зависимости от условий реакции и типа инициатора полимеризации образуются полимеры от жидких и вязких до твердых. При полимеризации происходит значительное выделение тепла, что затрудняет контроль над этим процессом. Полимеризацию винилацетата можно вести в блоке, растворе, эмульсии и суспензии. Полимеризация по любому из указанных методов протекает по закономерностям, свойственным обычной цепной полимеризации, а именно: молекулярная масса полимера уменьшается с увеличением концентрации инициатора и с повышением температуры. Период индукции и, в известной мере, кинетика процесса зависят от наличия в винилацетате примесей, тормозящих процесс полимеризации (например, сернистых соединений меди и железа). Чем больше содержание таких активных примесей, тем больше требуется перекиси, так как часть ее расходуется на исключение или уменьшение влияния этих примесей.

*Полимеризация винилацетата в блоке* осуществляется как периодическими, так и непрерывными методами. Периодические методы приводят к получению более низкомолекулярных полимеров, чем непрерывные.

По одному из периодических методов поливинилацетат может быть получен при порционном введении мономера по следующей рецептуре в массовых частях: винилацетата — 130, перекиси бензоила — 0,3 и пропионового альдегида — 0,32. Смесь компонентов готовят в алюминиевом смесителе, затем часть ее сливают в реактор, выложенный внутри картоном. После загрузки смеси в реактор вводят алюминиевый стержень и крышку закрывают. Процесс полимеризации протекает при нагревании. После того как масса в реакторе делается вязкой, в реактор в течение суток небольшими порциями вводят винилацетат. Затем реактор еще нагревают несколько часов и после этого при вакууме отгоняют остатки мономера. Образовавшийся блок извлекают за стержень из реактора, охлаждают и с помощью горячей воды освобождают от картона. Затем блок разрезают на части, смешивают в барабане и упаковывают в ящики. Периодический метод не получил широкого распространения, так как полученные полимеры характеризуются невысокой температурой размягчения.

*Полимеризация винилацетата непрерывным методом* дает возможность получать более высокомолекулярные полимеры. Непрерывный метод блочной полимеризации состоит в том, что в алюми-

ниевом смесителе 1 (рис. 49), снабженном лопастной мешалкой и охлаждающей рубашкой, смешивают инициатор с частью винилацетата. Приготовленная смесь поступает во второй алюминиевый смеситель 2, внутри которого имеется охлаждающий змеевик, и смешивается с остальной частью винилацетата и пропионовым альдегидом. Из второго смесителя реакционная смесь перекачивается

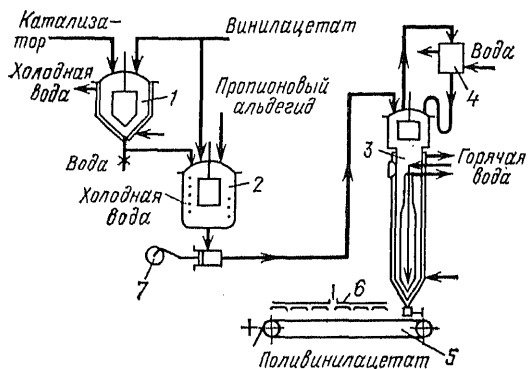


Рис. 49. Схема непрерывной блочной полимеризации винилацетата

насосом 7 в полимеризационную алюминиевую колонну 3, снабженную паровой рубашкой и внутренним обогревателем. Температура полимеризации 75—82°C. Колонна соединена сверху с обратным конденсильником 4 для конденсации мономера и имеет в верхней части лопастную мешалку для перемешивания реакционной смеси с потоком мономера. Реакционная

смесь поступает в полимеризационную колонну сверху вначале со скоростью 20 кг/ч, а затем скорость подачи увеличивается до 80 кг/ч. Смесь находится в колонне около 8 ч. Расплавленный полимер выходит из нижней части колонны в виде ленты и подается на стальной транспортер 5, охлаждаемый сверху воздухом из специального приспособления 6. Молекулярная масса получаемого полимера составляет 30 000—60 000.

Полимеризация винилацетата в растворе является наиболее распространенным методом, так как в этом случае мы сразу получаем раствор полимера, пригодный для применения в виде клея или лака, а также для переработки в поливиниловый спирт. Скорость реакции полимеризации винилацетата, молекулярная масса полученного полимера и разветвленность его молекул зависят от характера растворителя и его концентрации, температуры реакции полимеризации и продолжительности этого процесса.

Абсолютный спирт, толуол и бензол замедляют процесс полимеризации. Наиболее быстро идет процесс полимеризации в этилацетате и ацетоне, а наибольшую молекулярную массу имеют полимеры, полученные в бензоле. Однако следует иметь в виду, что молекулярная масса их все же ниже, чем молекулярная масса полимеров, полученных блочной полимеризацией. В качестве растворителей при полимеризации винилацетата чаще всего применяют этилацетат, ацетон и бензол. Метилловый и этиловый спирты используются при производстве поливинилацетата, идущего на переработку в поливиниловый спирт и поливинилацетали. Полимеризация в растворе

может производиться непрерывным и периодическим способами.

При непрерывном методе полимеризации применяют аппараты башенного типа со смесителем периодического действия для завершения полимеризации. По этому методу можно получить полимеры с широким интервалом молекулярных масс. В качестве растворителя применяют этилацетат, а степень полимеризации регулируют изменением концентрации перекиси бензоила и пропионового

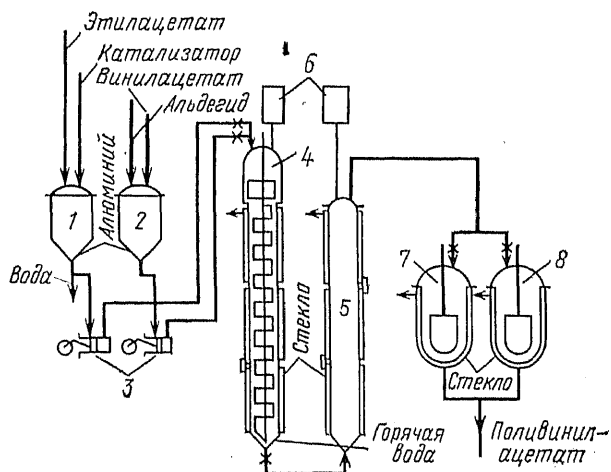


Рис. 50. Схема для непрерывной полимеризации винилацетата

альдегида. Установка для непрерывной полимеризации винилацетата (рис. 50) состоит из двух цилиндрических смесителей (из алюминия) 1 и 2, в которых приготавливают полимеризационную смесь, двух башен 4 и 5, где происходит основной процесс полимеризации, и двух реакторов 7 и 8 для окончательной полимеризации. В каждый смеситель в определенном соотношении непрерывно подают компоненты смеси. В первый смеситель поступает этилацетат и катализатор, во второй — винилацетат и альдегид. Из обоих смесителей с помощью отрегулированных с большой точностью насосов 3 смесь непрерывно подается в башню 4. Башни изготовляют из стали, а изнутри облицовывают стеклом или покрывают эмалью. Башни имеют диаметр 0,6 м и высоту около 8 м. Башня 4 снабжена мешалкой из нержавеющей стали с лопастями, чередующимися с каждой стороны вала и вращающимся со скоростью 40 об/мин. Башня 5 не имеет мешалки. Обе башни снабжены рубашками для обогрева горячей водой, а также обратными холодильниками 6, в которых конденсируются пары мономера и растворителя.

Поступающая в верхнюю часть первой башни смесь реагентов проходит до низа башни, затем поступает в нижнюю часть второй башни, поднимается вверх и поступает в цилиндрические реакторы, облицованные внутри стеклом и снабженные мешалкой и рубаш-

кой для горячей воды. Температура воды в реакторах должна быть 80—85°C. Окончательная полимеризация в реакторах протекает до тех пор, пока содержание мономера в растворе не снизится до 1—2%. Производительность такой установки до 3 т полимера в сутки.

Периодические методы полимеризации винилацетата проводятся в алюминиевых, никелевых или эмалированных реакторах при непрерывном перемешивании и температуре кипения растворителя или мономера. Реакционная смесь состоит из винилацетата, растворителя, перекиси бензоила или другого инициатора и иногда регулятора — пропионового альдегида.

Раствор поливинилацетата применяется в виде лака, или из него извлекают чистый полимер. Последнее осуществляется путем отгонки с паром растворителя и оставшегося мономера и затем выдвливания вязкого полимера в виде тонкой ленты на вращающийся барабан или стальную ленту транспортера.

*Процессы полимеризации винилацетата в эмульсии и суспензии* широко применяют в производстве полимеров. В качестве эмульгаторов и суспендирующих веществ используют различные мыла и водорастворимые полимеры, поливиниловый спирт с различным содержанием ацетатных групп, метилцеллюлозу, желатину и др. В качестве инициатора при эмульсионной полимеризации применяют перекись водорода, а при суспензионной полимеризации — перекись бензоила. Различают два типа поливинилацетатных эмульсий. Первый тип — мелкодисперсные, или латексные, эмульсии с размерами частиц соответственно 0,05—0,5 мкм и второй тип — крупнодисперсные с размером частиц 0,5—10 мкм. Поливинилацетатные латексы готовятся в присутствии мыл. Примерный состав вводимой в реактор смеси (масс. ч.): винилацетат — 100, вода — 120, олеат калия — 0,1—0,5 и перекись водорода 0,5—1,5. Полимеризацию ведут в течение 2 ч при температуре 70°C с энергичным перемешиванием.

Крупнодисперсные эмульсии поливинилацетата получают при использовании в качестве суспендирующего агента поливинилового спирта. При добавлении его в водную фазу около 0,2% и использовании инициаторов, растворимых в мономере (перекись бензоила), образуются гранулы, которые после прекращения перемешивания опускаются на дно реактора. При повышении же концентрации поливинилового спирта и применении в качестве инициатора перекиси водорода образуются дисперсные полимеры с очень мелкими частицами, которые осаждаются очень медленно после разбавления водой.

Среда процесса полимеризации кислая ( $\text{pH} = 2,8 \div 3,0$ ), что достигается добавлением в присутствии восстановителя органических кислот — муравьиной или уксусной. Реакция протекает в реакторе из нержавеющей стали при температуре 65—90°C. Продолжительность до 10 ч. Полученные дисперсии иногда смешивают с пластификаторами.

Поливинилацетатные эмульсии с пластификаторами изготовля-

ют трех марок: НВ — низковязкую, СВ — средневязкую и ВВ — высоковязкую. Одним из недостатков этих эмульсий является их недостаточная водостойкость при их применении для полов зданий. При производстве поливинилацетата в суспензии используют следующий состав (масс. ч.): винилацетата — 100, воды — 100, перекиси бензоила — 0,5—1,0, эмульгатора — 0,1—0,2.

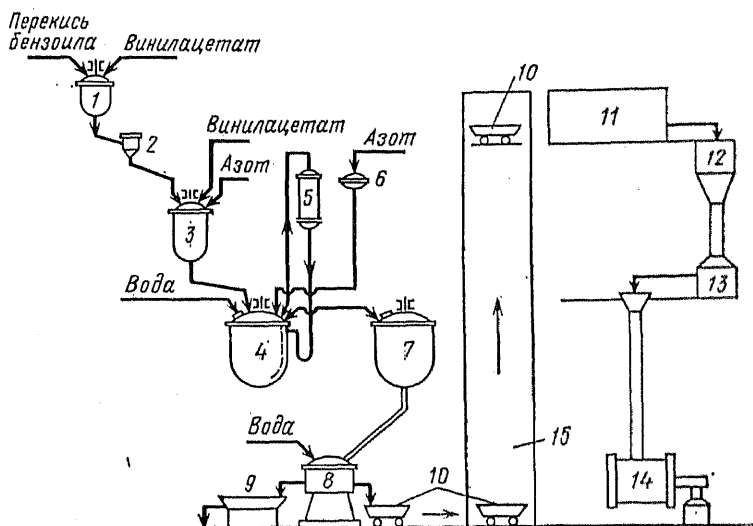


Рис. 51. Схема получения поливинилацетата в суспензии:

1 — растворитель; 2 — фильтр; 3 — смеситель; 4 — полимеризатор; 5 — холодильник; 6 — фильтр для азота; 7 — охладитель суспензии; 8 — центрифуга; 9 — ванна-отстойник; 10 — вагонетка; 11 — сушилка; 12 — дробилка; 13 — бункер; 14 — смеситель; 15 — подъемник

Схема установки для получения поливинилацетата в суспензии дана на рис. 51. Полимеризация проводится при температуре 70—90°C в эмалированном реакторе с мешалкой и рубашкой для нагревания и охлаждения. Процесс продолжается 2 ч. После охлаждения суспензию центрифугируют, гранулы промывают холодной водой и затем сушат при температуре 70°C.

**Свойства.** Поливинилацетат представляет собой бесцветный и прозрачный карбоцепной полимер аморфной структуры. Молекулярная масса его находится в широких пределах от 10 000 до 500 000. Поливинилацетат растворим во многих органических растворителях, немного набухает в воде. Неустойчив к действию кислот и щелочей. Нерастворим в бензине, керосине, терпеновых углеводородах. Физические свойства его следующие: плотность 1190 кг/м<sup>3</sup>, температура стеклования 24—34°C, коэффициент линейного термического расширения  $8,6 \cdot 10^{-5}$ , водопоглощение (за 48 ч) 2%, коэффициент рефракции 1,4665. Вследствие невысокой температуры стеклования поливинилацетат обладает заметной деформируемостью при комнатной температуре (хладотекучестью).

Для изотропных пленок из поливинилацетата предел прочности при разрыве при молекулярной массе в пределах от 150 000 до 450 000 составляет 40 МПа (при 10°C). Прочность же ориентированных пленок поливинилацетата зависит от молекулярной массы и может достигать 400 МПа.

Схема строения молекулы поливинилацетата изображена на рис. 52. Молекула построена по принципу «голова к хвосту». При нагревании при температуре более 150°C поливинилацетат разрушается с выделением не винилацетата, а уксусной кислоты.

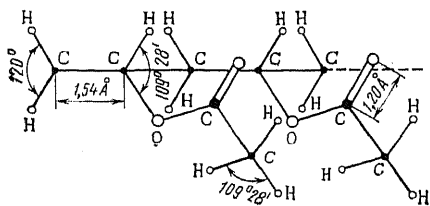


Рис. 52. Схема строения молекул поливинилацетата

**Применение.** В строительной технике поливинилацетат находит применение, главным образом, как материал для бесшовных полов в так называемых полимерцементных растворах и бетонах, а также в пластрах и пластбетонах. Кроме того, поливинилацетат получил широкое

применение в производстве лаков и красок, где он ценится благодаря своим высоким адгезионным свойствам по отношению к металлу, дереву и камню, пластичности, светостойкости, бесцветности, что в производстве красок имеет большое значение. Его применяют в сочетании с нитроцеллюлозными лаками и другими полимерами и благодаря высоким адгезионным свойствам к большинству материалов широко используют в производстве строительных и других клеев.

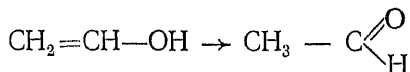
Клеи представляют собой или растворы полимеров или эмульсионные клеящие составы. Их используют для склеивания или наклеивания бумаги, обоев, древесины, стекла, керамических материалов, металлической фольги и некоторых пластмасс. Особенно часто в строительной технике поливинилацетатные эмульсионные клеи используют для приклеивания облицовочных и других строительных материалов к бетону.

## 2. Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт  $(-CH_2-CH-)_n$  является полимером

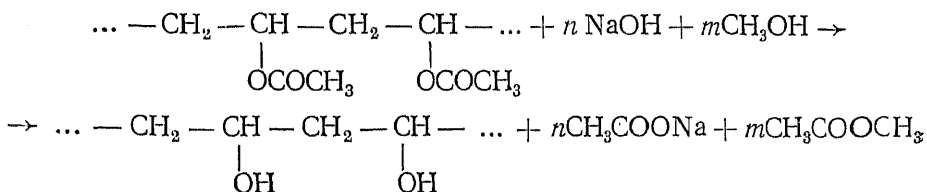


винилового спирта  $CH_2=CH-OH$ , не полученного в свободном состоянии, так как при образовании он немедленно изомеризуется в ацетальдегид

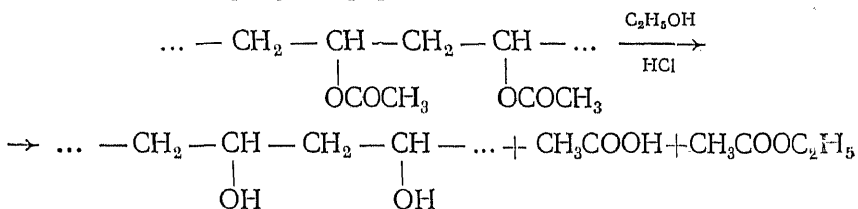


В промышленности поливиниловый спирт получают не полимеризацией мономера, а сразу в виде полимера в результате алкоголиза поливинилацетата. Для реакции алкоголиза используют спиртовой раствор поливинилацетата, на который действуют спиртовым раствором едкого натра или кислотой.

Алкоголиз идет по следующей схеме:



При действии абсолютного спирта для полного алкоголиза поливинилацетата нужно всего около 2% щелочи от теоретического ее количества, так как процесс алкоголиза проходит почти каталитически. При кислотном алкоголизе действуют хлористым водородом или серной кислотой в количестве до 5% от массы поливинилацетата. Выделяющаяся уксусная кислота со спиртом-растворителем частично образует эфир



Растворителем при кислотном омылении обычно служит этанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Процесс омыления происходит по следующей схеме (рис. 53). Раствор поливинилацетата в этиловом спирте из мерника 2 и серную кислоту из мерника 1 сливают в омылитель 3, представляющий собой эмалированный реактор, снабженный паровой рубашкой, пропеллерной мешалкой и обратным холодильником 4. Процесс кислотного омыления протекает при температуре кипения спиртовой смеси или несколько более низкой в течение 8—24 ч.

При щелочном гидролизе сначала образуется гель, который после добавления новых порций катализатора (спиртового раствора щелочи) распадается. Это сопровождается образованием дисперсии поливинилового спирта. Процесс протекает при 30—35°C, а в конце омыления на короткое время смесь доводится до кипения.

Поливиниловый спирт отделяют от метилового спирта и метилацетата в центрифуге 7, куда с помощью насоса 6 реакционная смесь отдельными порциями подается из лавера 5. После фильтрации поливиниловый спирт в центрифуге 7 и во втором лавере 5 многократно очищается метиловым спиртом, подаваемым из мерника 8, от серной кислоты (при кислотном гидролизе) и от уксуснонат-

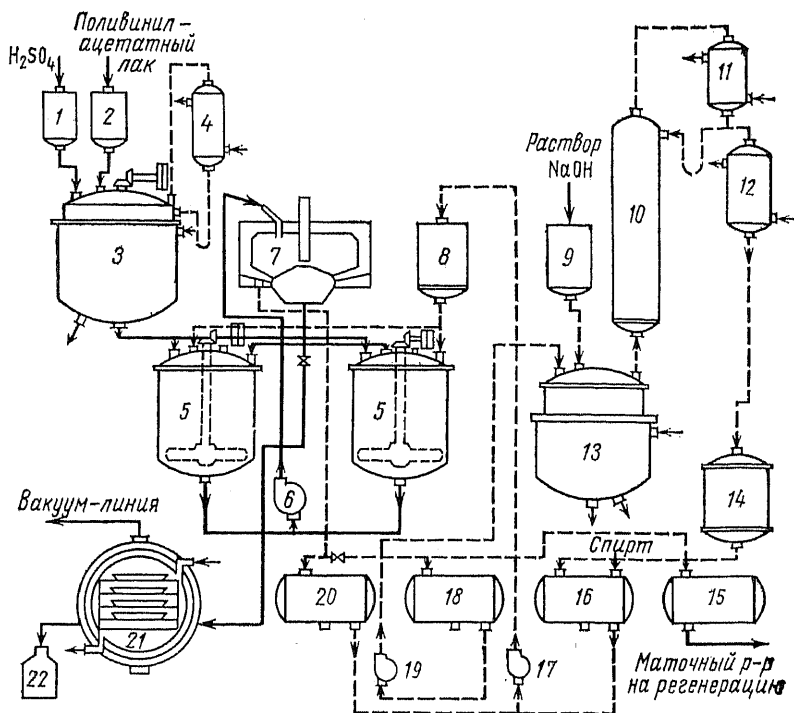


Рис. 53. Схема получения поливинилового спирта

риевой соли (при щелочном гидролизе). Поливиниловый спирт, полученный омылением полимера в присутствии серной кислоты, стабилизируют, промывая его содовым раствором. Маточный раствор собирается в сборнике 15, из которого подается на переработку.

Загрязненный метиловый спирт, используемый для промывки поливинилового спирта, собирается в сборники, причем спирт от первых промывок сливается в сборник 18, а от конечных промывок — в сборник 20. Загрязненный спирт из сборника 18 поступает на ректификацию, а промытый порошок в вакуум-сушилку 21, где высушивается при температуре  $60^{\circ}C$ .

Операцию омыления и ректификацию производят на установке, состоящей из перегонного куба 13, ректификационной колонны 10, дефлегматора 11, холодильника 12 и приемника 14. Необходимый раствор щелочи поступает в куб, проходя через мерник 9. Чистый метиловый спирт сливается из приемника 14 в сборник 16, откуда он передается в мерник 8 при помощи центробежного насоса 17.

В зависимости от условий омыления поливиниловый спирт выпадает из раствора в виде порошка, хлопьев, нитей или пленки. По мере омыления поливинилацетата уменьшается растворимость полимера в спирте и повышается его водорастворимость.



Поливиниловый спирт является кристаллическим полимером. Поливиниловый спирт, содержащий менее 5% ацетатных групп, не растворяется в холодной воде, но легко растворяется в воде, нагретой до 65°C. При 40% ацетатных групп поливиниловый спирт растворяется в воде при комнатной температуре, но выпадает из раствора при повышении температуры до 35—40°C. При 50% ацетатных групп поливиниловый спирт теряет способность растворяться в холодной и горячей воде, но растворяется в одном метиловом спирте.

Пленки поливинилового спирта, полученные из водных растворов, прозрачны, характеризуются высокой прочностью, стойкостью к истиранию и высокой газопроницаемостью.

Особо ценным свойством поливинилового спирта является его исключительная стойкость к действию масел, жиров и большинства органических растворителей. Под влиянием тепла поливиниловый спирт начинает существенно изменяться лишь с температуры 150—160°C. Наиболее интересной и широко применяемой в технике реакцией поливинилового спирта является реакция конденсации его с альдегидами. В результате этой реакции образуются поливинилацетаты.

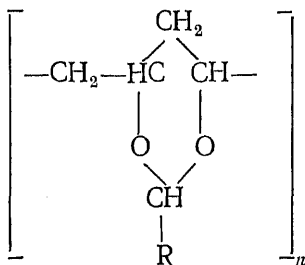
Растворимость поливинилового спирта в воде является ценным свойством, но в ряде случаев требуется нерастворимый в воде поливиниловый спирт. Водонерастворимость спирта достигается различными способами: нагреванием его выше 220°C, введением фосфорной кислоты, обработкой формальдегидом, «сшивкой» с помощью органических веществ и т. д.

Поливиниловый спирт имеет следующие показатели: плотность 1200—1300 кг/м<sup>3</sup>, показатель преломления 1,49—1,53, предел прочности при растяжении 60—120 МПа, температуру стеклования 85°C, теплостойкость по Вика 120°C, коэффициент линейного расширения  $(7—12) \cdot 10^{-5}$ , высокое сопротивление истиранию (в 10 раз больше, чем у резины), низкую газопроницаемость (в 20 раз меньше, чем у резины).

Основные области применения поливинилового спирта — изготовление бензино- и бензолостойких шлангов, прокладок и листов; он служит эмульгатором в процессах полимеризации; применяется в качестве полупродукта для производства поливинилацетатей, волокон (в СССР — винола), пленок и клеев. В строительной технике этот ценный полимер еще не нашел большого применения, но его следует отнести к весьма перспективным полимерам ввиду разнообразия его свойств, многие из которых — прочность, плотность, устойчивость к органическим растворителям — могут быть широко использованы и в строительстве.

### 3. Поливинилацетаты

Поливинилацетаты — это карбоцепные полимеры общей формулой



Поливинилацетали получают действием на водный раствор поливинилового спирта альдегидами (двухванный способ) или совмещением омыления поливинилацетата с ацетилизацией образующегося поливинилового спирта (однованный способ). В качестве катализаторов ацетилирования применяют серную, соляную или фосфорную кислоту. Обычно ацетилизирование протекает не полностью, и поливинилацетали содержат свободные гидроксильные и ацетильные группы.

Таблица 5

Основные свойства поливинилацеталей

Наименование	Поливинил- бутираль	Поливинил- формаль	Поливинил- ацеталь
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1100	1250	1350
Относительное удлинение, %	15—25	5—10	5—10
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,46	1,50	1,46
Теплостойкость, °С:			
по Мартенсу	48—55	92	100
по Вика	71—75	120	120
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	60—100	15—30	10—30
Предел прочности, МПа:			
при растяжении	45—55	60—70	60—70
при статическом изгибе	80—140	130	130
Твердость по Бринеллю, МПа	110—120	160—170	170

Физико-механические свойства (табл. 5) поливинилацеталей (при одинаковой степени замещения) зависят от альдегида, использованного для ацетилирования. С увеличением молекулярной массы альдегида возрастает водостойкость, морозостойкость и эластичность поливинилацеталей, но снижаются температура размягчения, твердость и прочность. Свойства поливинилацеталей изменяются в зависимости от степени замещения гидроксильных групп. С повышением ее уменьшается твердость и температура размягчения, возрастают водостойкость и эластичность. Поливинилацетали с низкой степенью замещения растворимы только в спиртах, при средней степени замещения — в смесях спирта с неполярными

растворителями ароматического характера, высокозамещенные поливинилацетаты — в ароматических растворителях, за исключением поливинилформаль, в котором имеют плохую растворимость. Все поливинилацетаты низших альдегидов имеют высокие адгезионные свойства к различным материалам, в том числе и многим строительным материалам. Они обладают высокой химической стойкостью, прозрачностью и светостойкостью.

Химические свойства поливинилацетатов объясняются наличием в их молекулах ацетильных и гидроксильных групп. Поливинилацетаты можно подвергать этерификации, оксигетилированию, получая при этом материалы с ценными свойствами. При обработке поливинилацетатов многоосновными кислотами, диизоцианатами и феноло-формальдегидными полимерами получают «сшитые» полимеры. Наибольшее практическое значение приобрели три поливинилацетата: поливинилбутираль, поливинилформаль и поливинилэтилал.

Поливинилбутираль (бутвар) содержит 55—75 мол. % бутиральных групп, температура стеклования его примерно 55°C. Обычно используют поливинилбутираль, содержащий 15—35% (по массе) пластификатора (дибутилсебацанат, диоктилфталат и др.). Поливинилбутираль применяют в качестве адгезионного слоя при изготовлении бесосколочного стекла — триплекса. Методом экструзии из него можно вырабатывать трубы, шланги. В сочетании с фенольными полимерами поливинилбутираль используют для приготовления универсальных клеев, например широко известного марки БФ.

Поливинилформаль (формвар) имеет степень ацетилирования 75—85 мол. %, отличается высокой термостойкостью и хорошим сопротивлением истиранию. Этот полимер в основном используется в сочетании с фенольными полимерами, для различных защитных покрытий, в том числе и электроизоляционных.

Поливинилэтилал (альвар) используют для производства лаков и политуры как заменитель растительной смолы — шеллака.

## ГЛАВА X

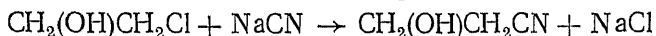
### ПОЛИМЕРЫ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот или так называемые полиакрилаты представляют собой обширный и разнообразный класс полимеризационных полимеров, широко применяющийся в технике.

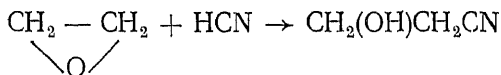
#### 1. Сырье и получение производных акриловой и метакриловой кислот

Акриловая кислота  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  в присутствии органических перекисей легко полимеризуется при температуре ниже 100°C.

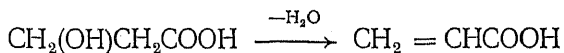
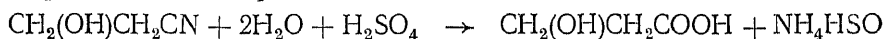
Плотность ее 1060 кг/м<sup>3</sup>, температура кипения 141°C. Она может быть синтезирована из этиленхлоргидрина, который при воздействии синильной кислоты или ее солей переходит в этиленциангидрин



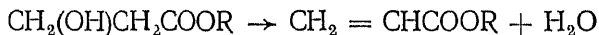
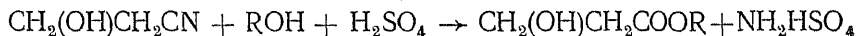
После освоения промышленных способов синтеза окиси этилена и синильной кислоты преимущественное значение получил синтез этиленциангидрина на основе этих соединений



Перевод этиленциангидрина в акриловую кислоту производится гидролизом и дегидратацией



Получение же эфиров акриловой кислоты осуществляется алкоголизом этиленциангидрина



Для проведения этого процесса смесь 1 мас. ч. этиленциангидрина с 2 мас. ч. серной кислоты и водой или спиртом нагревают в течение 1 ч. Для предотвращения преждевременной полимеризации в смесь добавляют ингибиторы, например гидрохинон. Затем производят отгонку под вакуумом акриловой кислоты (или ее эфира).

Перспективным считается синтез акриловых эфиров из ацетилен-окси углерода и спирта по схеме



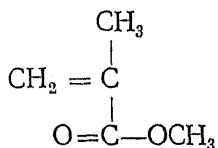
а также синтез акриловой и метакриловой кислот на основе пропилена.

Полимеризация акриловой кислоты и ее эфиров протекает по радикальному механизму под действием кислорода и света при нагревании. Чистые эфиры акриловой кислоты легко полимеризуются даже при комнатной температуре; в нестабилизированном состоянии они должны храниться при температуре не выше 5°C, учитывая возможность взрыва.

Полимеры акриловой кислоты, так же как и метакриловой  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ , не имеют большого практического значения по сравнению с полимерами ее производных эфиров. Поэтому технический синтез проводится до стадии замещения (эфиризации), образующейся в результате реакции акриловой и метакриловой кислот с получением их эфиров  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}$  и  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ .

Большое практическое значение имеет эфир метакриловой кислоты — метилметакрилат, который представляет собой жидкость с температурой кипения 100°C и плотностью 949 кг/м<sup>3</sup>. Обладает характерным запахом.

Структурная формула метилметакрилата имеет следующий вид:



Значительная асимметричность молекул акриловых и метакриловых эфиров определяет их большую склонность к полимеризации.

Полимеризация имеет цепной радикальный характер и проходит под действием света, тепла, перекисей и других факторов, инициирующих рост свободных радикалов. Чисто термическая полимеризация протекает очень медленно, и этот способ применяют редко. Обычно полимеризацию проводят в присутствии инициаторов — перекиси бензоила и водорастворенных перекисей. Применяются три основных метода инициированной полимеризации эфиров: блочный, водоэмульсионный и в растворителях.

Блочный метод полимеризации целесообразно применять для производства полиметилметакрилата, который выпускают в виде прозрачных и бесцветных пластин и блоков (органическое стекло). Полиметилметакрилат в виде блочного полимера получают тщательным смешением инициатора — перекиси бензоила — с мономером и последующей заливкой смеси в стеклянные формы. Основная трудность процесса блочной полимеризации заключается в сложности регулировки температуры внутри блока. Вследствие экзотермичности полимеризации и малой теплопроводности полимера (0,17 Вт/м·°С) неизбежны перегревы внутри блока из-за увеличения скорости реакции и, следовательно, резкого повышения температуры. Это ведет к испарению мономера, образованию вздутий, если внешние слои блока уже достаточно вязки и препятствуют выделению газов из него. До известной степени избежать вздутий можно изменением концентрации инициатора и температуры полимеризации. Чем толще получаемый блок, тем меньше должна быть концентрация инициатора, медленнее подъем температуры и ниже температура полимеризации. Необходимо иметь в виду, что местные перегревы, избежать которых полностью невозможно, неминуемо ведут к внутренним напряжениям в блоке из-за различной степени полимеризации во внутренних и внешних его слоях.

Процесс производства органического стекла включает приготовление форм и их заливку, предварительную и окончательную полимеризацию и разъем форм. Формы обычно делают из полированного зеркального силикатного стекла, которое должно быть тщательно промыто в условиях, исключающих попадание пыли. Для изготовления формы берут два стеклянных листа. На края одного из

них помещают прокладки из гибкого эластичного материала, по высоте равные толщине изготавливаемого блока. Эти прокладки покрывают вторым листом стекла, после чего края обклеивают прочной и тонкой бумагой, оставляя отверстие для заливки мономера. Одновременно готовят смесь, тщательно перемешивая мономер, инициатор и пластификатор. Смешивание можно производить в никелевом котле, снабженном пропеллерной или якорной мешалкой, герметически закрываемом сферической крышкой, на которой имеются люк и штуцера для загрузки мономера, инициатора и других компонентов. Перемешивание ведут при обычной температуре в течение 30—60 мин, после чего через сливной нижний штуцер смесь поступает в весовые мерники, а из мерников через воронку — в формы. Полимеризацию проводят путем последовательного прохождения залитыми формами ряда камер с примерно следующим режимом: в первой камере при 45—55°C они находятся 4—6 ч, во второй при 60—66°C — 8—10 ч и в третьей при 85—125°C — 8 ч. По окончании полимеризации формы погружают в воду, после чего блоки можно легко отделять от силикатных стекол. Готовые листы направляют на обрезку краев и на полировку. Листы должны быть прозрачными, без пузырей, вздутий. Размеры (с допусками) и физико-механические свойства должны соответствовать техническим условиям. Полиметилметакрилатные стекла изготавливают различной толщины — от 0,5 до 50 мм и иногда больше.

Водно-эмульсионную полимеризацию акрилатов применяют для получения литьевых и прессовочных порошков, а также стойких водных дисперсий типа латекса. Воду и акриловый эфир берут в отношении 2 : 1. Если требуется жесткий упругий материал, то рационально применять «бисерный» метод суспензионной полимеризации, получая гранулированный полимер. Инициатором служит перекись бензоила, которую растворяют в мономере (от 0,5 до 1%). В качестве эмульгатора применяют карбонат магния, а также полиакриловую кислоту, поливиниловый спирт и другие водорастворимые полимеры. Величина гранул зависит от концентрации эмульгатора и скорости перемешивания. Воду и мономер берут в соотношениях 2 : 1 или 3 : 1. Процесс производства гранулированного полимера складывается из загрузки сырья в реактор, полимеризации, фильтрации и промывки гранул полимера, сушки и просеивания.

В никелевый реактор, снабженный паровой рубашкой и мешалкой, последовательно загружают из мерника дистиллированную воду и мономер, затем вручную через штуцер вносят эмульгатор. После перемешивания в течение 10—20 мин в реактор вводят пластификатор, краситель и инициатор, растворимый в мономере. Подачей в рубашку реактора пара поднимают температуру до 70—75°C. Через 40—60 мин за счет тепла, выделяющегося в результате полимеризации, температура в реакторе повышается до 80—85°C. Температуру можно регулировать подачей воды или пара в рубашку реактора. Контролем процесса служит определение содержания мономера. Полимеризация продолжается 2—4 ч; по окончании по-

лимеризации реакционную смесь переносят в центрифугу с корзиной из нержавеющей стали, в которой гранулы полимера легко отделяются и многократно промываются водой для очистки от эмульгатора.

Отмытый порошок загружают на алюминиевые противни тонким слоем и сушат в термошкафах при медленном подъеме температуры в пределах 40—70°C в течение 8—12 ч. После сушки порошок просеивают и укладывают в тару. Гранулированный полиметилметакрилат без переработки можно применять для изготовления лаков.

Для получения прессовочных порошков гранулированный полимер необходимо пропустить через вальцы в течение 3—5 мин при 170—190°C; в процессе этой операции к полиметилметакрилату могут быть добавлены пластификаторы и красители. Вальцованные листы измельчают на ударно-крестовой мельнице и просеивают через сито.

Основные свойства прессовочных материалов на основе полиметилметакрилата:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1200
Водопоглощение, %	0,4—0,05
Теплостойкость по Мартенсу, °C	60—70
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	5—10
Предел прочности при изгибе, МПа	50—70
Твердость по Бринеллю, МПа	150—180

Полимеризация акриловых и метакриловых эфиров в растворителях производится редко.

Акриловые и метакриловые эфиры полимеризуют в водно-спиртовой смеси при соотношении спирта к воде от 50 : 50 до 50 : 70 в присутствии 0,5—1% перекиси бензоила и при концентрации мономера 20—40%. Полимеризацию ведут при 55—75°C в эмалированном реакторе, снабженном мешалкой, паровой рубашкой и крышкой с соответствующими штуцерами и люком для ввода составляющих. По мере хода реакции полимер осаждают из раствора в виде порошка, отфильтровывают и в реактор вводят добавочное количество мономера с инициатором. Отфильтрованную водно-спиртовую смесь периодически подают обратно в реактор, который соединен с центрифугой, в последнюю через нижний сливной штуцер реактора время от времени поступает реакционная смесь с осажденным полимером. После фильтрования полимер тщательно промывают свежей водно-спиртовой смесью, затем дистиллированной водой, сушат на противнях в сушилках при 40—60°C, просеивают и упаковывают.

## 2. Свойства и применение производных акриловой и метакриловой кислот

Поликрилаты имеют аморфную структуру. Даже рентгенограммы не дают возможности обнаружить каких-либо заметных признаков кристаллизации.

Полиметилметакрилатные эфиры характеризуются более высокой теплостойкостью по сравнению с полиакриловыми эфирами. Вследствие этого метакриловые полимеры целесообразно применять в качестве материала для устройства светопрозрачных кровель и остекления, тогда как более мягкие акриловые полимеры используют главным образом для получения морозостойких материалов, температура стеклования которых значительно ниже нормальных температур.

Различие между метакриловыми и акриловыми полимерами проявляется в их химической стойкости. Метакриловые полимеры химически более стойки, тепло- и водостойки, чем акриловые.

Технические продукты в зависимости от их назначения получают с различной степенью полимеризации. С увеличением степени полимеризации повышается температура плавления полимера, до известного предела улучшаются его механические свойства, в частности ударная вязкость. Ценным техническим свойством полиакрилатов являются их прозрачность и бесцветность, а также способность пропускать ультрафиолетовые лучи. Так, полиметилметакрилат пропускает свыше 99% солнечного света и в этом отношении значительно превосходит силикатные стекла. Преимущества полиакрилатных стекол еще ярче выступают, если учесть их способность пропускать ультрафиолетовую часть спектра. Так, кварцевое стекло пропускает 100% ультрафиолетовых лучей, полиметилметакрилатное — 73,5%, зеркальное силикатное — 3%, обычное силикатное — 0,6%.

Полиметилметакрилат, по существу, первый полимер, который на основании комплекса свойств можно назвать органическим стеклом. Преимуществом его перед обычным стеклом является меньшая хрупкость. Однако полиметилметакрилатные стекла по сравнению с минеральными имеют меньшую поверхностную твердость. Важным преимуществом органического стекла является его способность подвергаться обработке как механическим методом (снятием стружки), так и методом пластической деформации.

Крупные изделия сферической формы изготавливают из листов органического стекла методом формования. Для этого рационально использовать вакуумный метод формования, впервые предложенный С. Н. Ушаковым и получивший применение в технике. Предварительно нагретые до 120—150°C пластичные листы укладывают и закрепляют по поверхности металлической формы, в которой имеется отвод к вакууму; при включении вакуума листы втягиваются внутрь формы и в этом состоянии охлаждаются; ровная поверхность изделий при этом сохраняется. Более мелкие изделия несложной формы можно изготавливать штамповкой заготовок из нагретого листа с последующей формовкой в пресс-формах при низком давлении или без формовки. Трубы и другие полые изделия изготавливают центробежным методом из вязкой, текучей массы, приготовленной растворением полимера в мономере.

Полиметилметакрилатные пресс-порошки перерабатывают методом прессования и литья под давлением даже при более высоких



температурах значительно труднее, чем полистирол и некоторые другие полимеры. Объясняется это высокой вязкостью его расплавов, обусловленной большой молекулярной массой полиметилметакрилатных пресс-материалов. Вместе с тем для получения изделий, которые обладают высокой стабильностью во времени и сохраняют форму и размеры при температуре, близкой к температуре стеклования, необходимо, чтобы при прессовании преобладал процесс необратимого вязкого течения массы. Поэтому переработку полиметилметакрилата, так же как и всех линейных полимеров, следует вести при более высоких температурах, обеспечивающих пластическое течение материала, т. е. при 200—220°C.

Пресс-порошки на основе сополимеров метилметакрилата, в частности со стиролом, имеют более высокую текучесть при переработке, меньшую температуру вязкого течения и, следовательно, легче перерабатываются методом литья под давлением, который является одним из самых эффективных.

Полиметилметакрилат лишь незначительно изменяет свои свойства с понижением температуры; это один из весьма немногих полимеров, ударная вязкость которого практически стабильна от —183 до +60°C, хотя модуль упругости и статическая прочность полимера монотонно повышаются с понижением температуры.

Основные свойства полиметилметакрилата (техническое органическое стекло, блочный литой продукт):

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1180
Коэффициент преломления $n_D^{20}$	1,49
Водопоглощение за 24 ч, %	0,17
Теплостойкость по Мартенсу, °C	80
Коэффициент теплового расширения	$8,2 \cdot 10^{-6}$
Теплоемкость, кДж/кг·°C	1,437
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	15—20
Предел прочности, МПа:	
при изгибе	80—140
при разрыве при + 20°C	60—80
Модуль упругости, МПа	3200—4000
Твердость по Моссу	2—3
Твердость по Бринеллю, МПа	200

Полиметилметакрилат широко применяют в различных областях техники, имеются перспективы широкого применения его в строительстве: для остекления различных зданий, особенно теплиц, для декоративных ограждений, изготовления дверных и оконных приборов, в производстве моющих обоев и в виде эмульсий для красок и грунтовок.

Мягкие акриловые полимеры, получаемые методом эмульсионной полимеризации, не содержащие пластификаторов, обладают высокой масло- и атмосферостойкостью. На их основе могут изготавливаться гидроизоляционные пленки. Благодаря совместимости этих полимеров с нитро- и ацетилцеллюлозой их вводят в состав целлюлозных лаков для увеличения адгезии, водостойкости и стойкости к атмосферным влияниям. Акриловые дисперсии применяют

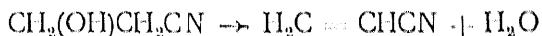
для придания водонепроницаемости бетону, в качестве грунтовки при внутренней окраске стен, пропитке пористых строительных материалов.

### 3. Полиакрилонитрил

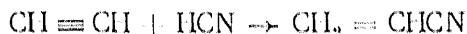
Помимо описанных выше полимеров акриловой и метакриловой кислот в технике находят применение полимер, известный под названием полиакрилонитрил.

Нитрил акриловой кислоты, или акрилонитрил,  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  представляет собой жидкость с температурой плавления  $-83^\circ\text{C}$ , температурой кипения  $+77,3^\circ\text{C}$ , плотностью  $806 \text{ кг/м}^3$ , теплоемкостью  $2,1 \text{ кДж/кг}\cdot^\circ\text{C}$ , теплотой полимеризации  $73,3 \text{ кКж/моль}$ ; он смешивается в любых количествах с большинством полярных и неполярных жидкостей.

Акрилонитрил был впервые получен Муре в 1893 г., однако промышленное производство этого соединения началось лишь в 1930 г., когда была установлена исключительно высокая стойкость каучука на основе акрилонитрила к набуханию в бензине, маслах и многих растворителях. Акрилонитрил получается дегидратацией этиленциангидрина

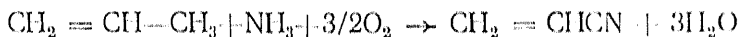


или, что рентабельнее, взаимодействием ацетилена с синильной кислотой



Прямой синтез акрилонитрила из ацетилена и синильной кислоты осуществляется в присутствии катализаторов — смеси хлористых металлов, например однохлористой меди, хлористого натрия и хлористого калия.

Акрилонитрил получают также взаимодействием пропилена с аммиаком по реакции



В присутствии кислорода и катализатора молибдата или фосфо-молибдата висмута этот процесс осуществляется при температуре не ниже  $+260^\circ\text{C}$ . Кислород берется в таком количестве, чтобы его содержание в газе, выходящем из реактора, не превышало  $0,1 \text{ мол.}\%$ .

Наиболее распространена водно-эмульсионная полимеризация акрилонитрила с инициатором (персульфатом аммония), причем получается неплавкий и труднорастворимый аморфный полимер.

Производство полиакрилонитрила может быть осуществлено как периодическим, так и непрерывным методом. По периодическому методу в реактор загружается дистиллированная вода, а после

ее нагревания до температуры 25°C вводится свежеперегнанный акрилонитрил. Затем в реакционную смесь при помешивании добавляется серная кислота и водные растворы персульфата калия и гидросульфата натрия. Через 2 мин начинается реакция полимеризации, протекающая без перемешивания. Она сопровождается выделением тепла, что повышает температуру смеси до 40°C. Через 20 мин после того как температура смеси прекратит повышаться, реакция заканчивается. Выход полиакрилонитрила достигает 98%. Полимер, выпавший из реакционной смеси, подвергают многократной промывке дистиллированной водой, а затем сушке при 40°C до содержания летучих не выше 0,8%. После сушки полимер измельчают и просеивают.

Процесс полимеризации акрилонитрила непрерывным методом сопровождается перемешиванием в реакторе. В последний непрерывно вводят акрилонитрил, водные растворы персульфата аммония, восстановителя — активатора бисульфата натрия. Из реактора непрерывно выводят суспензию полимера. Полиакрилонитрил в отличие от других акриловых полимеров не растворяется в обычных растворителях. Это объясняется значительными межмолекулярными силами, возникающими вследствие полярной природы  $C=N$  — групп.

В зависимости от условий полимеризации акрилонитрила могут быть получены полимеры различной молекулярной массы — от 20 000 до 350 000. Полиакрилонитрил при нагревании изменяет свой цвет, причем этот процесс всегда сопровождается потерей растворимости. Предполагают, что изменение окраски связано с образованием азометилловых мостиков между соседними макромолекулами. Полиакрилонитрил при нагревании в атмосфере азота не претерпевает никаких изменений до 200°C, но при более высокой температуре происходит его размягчение и появление газообразных продуктов, главным образом аммиака. При 270°C наблюдается также выделение цианистого водорода. Температуру стеклования полиакрилонитрила определить трудно, так как она выше температуры, при которой начинается термическое превращение полимера.

Полиакрилонитрил применяют для изготовления волокна методом фильер. Полиакрилонитрильное волокно по своим свойствам напоминает шерсть. Это волокно используют для технических тканей (фильтры, специальный войлок), транспортерных лент, в качестве наполнителя слоистых пластиков.

При сополимеризации акрилонитрила с винилхлоридом, винилиденхлоридом, стиролом, изобутиленом и некоторыми другими полимерами получают сополимеры, обладающие высокими техническими свойствами. В результате сополимеризации отпадает ряд недостатков, присущих полиакрилонитрилу, — повышается температура размягчения, увеличиваются поверхностная твердость и предел прочности при изгибе и улучшается химическая стойкость.

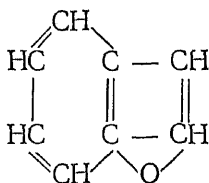
Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом применяют для изготовления технических резин с повышенной маслостойкостью, что может быть использовано и для строительных целей.

КУМАРОНО-ИНДЕНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Кумароно-инденовые полимеры являются продуктом полимеризации ароматических соединений: кумарона, индена, стирола и их гомологов, содержащихся в сыром бензоле, фенольной фракции каменноугольного дегтя и фракциях пиролизного дегтя.

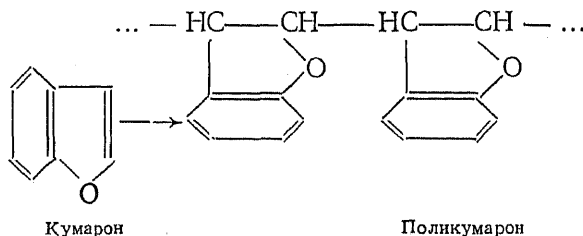
1. Сырье и получение кумароно-инденовых полимеров

Кумарон (бензофуран) — бесцветная маслянистая жидкость, кипящая при температуре 173—175°C, плотностью 1080 кг/м<sup>3</sup> (при 15°C), молекулярной массой 118,13. Кумарон нерастворим в воде и щелочах; растворим в органических растворителях, обладает своеобразным ароматическим запахом. Его химическая формула C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O имеет следующую структуру:



Кумарон под действием концентрированной серной кислоты легко полимеризуется, давая кумароновый полимер.

Схема процесса полимеризации кумарона



Кумарон

Поликумарон

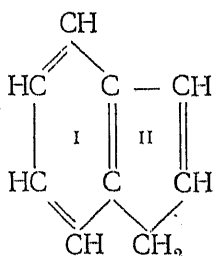
Кумарон полимеризуется не только под воздействием серной кислоты, но также под действием фосфорной, бромисто-водородной, иодисто-водородной кислот, а также хлористого аммония, трехфтористого бора и других солей при длительном хранении на свету.

В зависимости от катализатора и других условий при полимеризации могут образовываться несколько полимеров: тетрамеры, гексамеры, октомеры и др.

Под действием серной кислоты (концентрации 81%) кумарон полимеризуется, образуя димеры и тримеры, а при большой концентрации кислот — высокомолекулярные неплавкие и нерастворимые вещества. В зависимости от температуры полимеризации можно получать различные модификации поликумаронов с температурой размягчения 107—200°C.

Инден (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>), так же как и кумарон, является гетероцикличе-

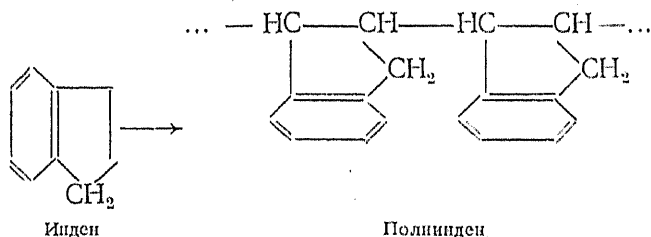
ским соединением, состоящим из двух конденсированных циклов: бензольного (I) и циклопентадиенового (II)



Инден — бесцветная жидкость с температурой кипения 182,4°C, плотностью 1006 кг/м<sup>3</sup>. Нерастворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях. Легко окисляется на воздухе и при комнатной температуре быстро полимеризуется.

Водородные атомы группы CH<sub>2</sub> индена способны замещаться на щелочные металлы. Инден вступает в реакцию с водородом, галогенами, галогено-водородными кислотами, азотной кислотой и др. В отличие от кумарона полимеризация индена может протекать при комнатной температуре под влиянием света и тепла. Этот процесс сопровождается бурным выделением тепла, поэтому его нужно проводить в условиях быстрого охлаждения и непрерывного перемешивания смеси.

Схема процесса полимеризации индена



При полимеризации индена используют те же катализаторы, что и для кумарона. Разбавленная серная кислота полимеризует инден, образуя полимеры с температурой их плавления 100—165°C, а крепкая серная кислота (95%) образует полимер с температурой плавления 220—280°C. Инден полимеризуется также в присутствии пемзы при нагревании с фосфорной кислотой или концентрированной соляной кислотой. Безводный хлористый алюминий вызывает интенсивную полимеризацию индена. В зависимости от условий полимеризации могут образоваться полимеры, состоящие из 2, 8, 16 и 32 молекул индена.

В промышленности получение кумарона и индена в чистом виде сопряжено с большими техническими трудностями и высокими затратами, поэтому эти полимеры получают из сырья, состоящего из смеси кумарона и индена. Еще во время первой мировой войны в связи с дефицитом природных смол (копала, шеллака, сандарака,

канифоли и др.), широко применявшихся в лакокрасочной промышленности для производства лака, начали применять инденкумароновые полимеры. Вскоре после окончания войны быстро началось развиваться производство этих полимеров для лаковой промышленности, однако в результате быстрого развития производства феноло-формальдегидных полимеров их выпуск практически не увеличивается.

Кумарон и инден совместно находятся во фракциях сольвентнафты, дистиллятов каменноугольного дегтя. Среднее содержание этих соединений в обезвоженном каменноугольном дегте составляет около 6%, причем индена содержится в нем больше, чем кумарона. Фракция же сольвентнафты с температурой кипения 160—190°C содержит около 30% кумарона и индена. Ввиду близости точек кипения этих веществ их обычно в промышленности не разделяют, а используют вместе, применяя в качестве растворителя предельные соединения, содержащиеся в той же фракции, в которой находятся кумарон и инден. После полимеризации растворитель отгоняют. Полимеризация может быть проведена с применением в качестве катализатора разбавленной серной кислоты, а также хлористого алюминия, хлористого железа, хлорного олова и фосфорной кислоты.

Обработкой очищенных фракций сольвентнафты концентрированной серной кислотой при 20°C или ниже можно получить полимеры очень светлой окраски с максимальной молекулярной массой. Наиболее светлые полимеры можно получить путем регулируемой термополимеризации фракций, содержащих кумарон, инден и дидециклопентадиен при 200—260°C.

Легкая каменноугольная фракция (масло) полимеризуется при строгом регулировании режима температуры, содержания мономера и количества катализатора. При использовании серной кислоты экзотермическая реакция протекает почти мгновенно. После завершения реакции дают отстояться кислым гудронам и нейтрализуют катализатор водным раствором щелочи. Затем из раствора полимера отгоняют летучие компоненты путем перегонки с паром. Эту перегонку можно продолжать до получения полимера с желательной температурой размягчения. Применяют также непрерывную полимеризацию кумарона и индена в сольвентнафте с применением эфирата трехфтористого бора. Молекулярная масса даже наиболее высокоплавких технических кумароно-инденовых полимеров невысокая — порядка 500—3000. Кадиевский коксохимический завод изготавливает кумароно-инденовые полимеры полимеризацией в присутствии безводного хлористого алюминия. В этом случае выход полимеров больше, они светлее, водостойчивее, почти не содержат минеральных примесей и обладают высокой температурой размягчения.

Исходным сырьем для получения кумароно-инденовых полимеров является тяжелый бензол с плотностью 940 кг/м<sup>3</sup>, содержащий 40—80% полимеризующихся веществ. Процесс получения полимеров состоит из следующих основных стадий: разбавления бензола

и сушки его серной кислотой, получения полимеризата и отпарки (отделения от него темных полимеров). На переработку поступает редистиллированный бензол, который разбавляют сольвентафтом до содержания 30—35% полимеризующихся веществ и обрабатывают 70%-ным раствором серной кислоты. Обработанную кислоту направляют в специальный сборник, осушенный продукт перекачивают насосом в аппарат для полимеризации. Полимеризация про-

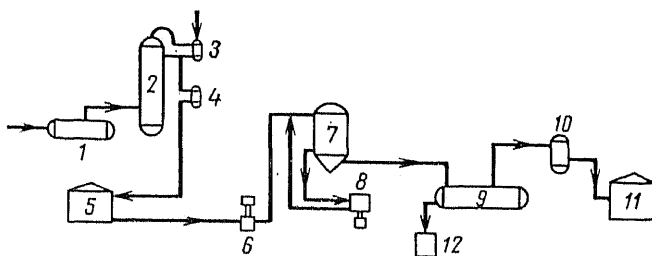


Рис. 54. Схема получения кумароно-инденовых полимеров из продуктов пиролиза

исходит при воздействии хлористого алюминия при температуре 30—100°C.

Весьма существенным недостатком этого метода является значительная коррозия аппаратуры вследствие выделения хлористого водорода. Поэтому применяют способы получения кумароно-инденовых полимеров с другими катализаторами или без них. Восточный углехимический институт разработал технологическую схему производства кумароно-инденовых полимеров в присутствии в качестве катализатора трехфтористого бора. Из-за ограниченности ресурсов коксохимического сырья в настоящее время исследуются пути использования побочных продуктов пиролиза нефти для производства кумароно-инденовых полимеров.

На рис. 54 представлена принципиальная схема производства кумароно-инденовых полимеров, разработанная Горьковским заводом «Нефтегаз». В выпарной куб ректификационной установки 1 загружают легкое масло, из которого выделяется фракция с температурой кипения 160—200°C. Эта фракция сначала поступает в ректификационную колонну 2, откуда, пройдя дефлегматор 3 и холодильник 4, она направляется в резервуар 5. С помощью насоса 6 фракцию подают в аппарат 7 для полимеризации, а катализатор (хлористый алюминий) циркуляционным насосом 8 — в аппарат 7. Полимеризацию производят при температуре 50—60°C в течение 1 ч, после чего полимеризат самотеком поступает в выпарной куб 9 для отгонки конденсата, пары которого охлаждают в холодильнике 10 и направляют в резервуар 11 для отгонки. Готовый полимер из приемника 12 выгружают в бумажные мешки. Исходное сырье содержит в среднем 85% поликумарона, 10% полииндена и 5% полистирола.

Кадиевские полимеры получают в основном из сырья, содержащего до 80% индена, поэтому их называют инден-кумароновыми полимерами. Полимеры горьковского завода «Нефтегаз» получают из сырья, обогащенного кумароном, поэтому их правильнее называть кумароно-инденовыми.

## 2. Свойства и применение кумароно-инденовых полимеров

В сравнении с кумароном инден имеет повышенную химическую активность, поэтому кумароно-инденовые полимеры являются более твердыми. Они способны желтеть под действием света.

Кумароно-инденовые полимеры имеют плотность 1050—1200 кг/м<sup>3</sup>; выпускают их в виде кусков или чешуек. При нагревании полимер дает своеобразный запах. Свойства этих полимеров определяются исходным сырьем, степенью его полимеризации и методом их производства. Отличительной особенностью кумароно-инденовых полимеров от других видов является их высокая устойчивость к омыляющим реагентам, в частности к действию 5%-ного раствора соды, 15%-ного раствора едкого натра и 10%-ного раствора аммиака. Практически значение чисел омыления кумароно-инденовых полимеров находится в пределах от 1 до 25, значение кислотного числа — от 1 до 20, иодного числа — от 23 до 39. Эти величины указывают на сравнительно небольшое количество непредельных веществ, способных присоединить иод или другие галоиды. Эти полимеры хорошо растворяются в бензоле, толуоле, в сольвентнафте и скипидаре. В ацетоне, серном эфире и трикрезилфосфате кумароновые полимеры растворяются частично, в бензине они не растворяются.

Растворимость этих полимеров тесно связана с температурой их размягчения. Чем выше температура размягчения полимера, тем ниже его растворимость. В частности, полимеры с температурой размягчения 110—120°C растворяются в бензоле или в скипидаре при нагревании на водяной бане. Вязкость кумароно-инденовых полимеров тем больше, чем выше температура размягчения. По мере охлаждения кумароновых полимеров вязкость их сильно возрастает. Так, при охлаждении с 120 до 110°C (температура размягчения 110°C) вязкость их повышается примерно в 5 раз. Дальнейшее понижение температуры до 100°C вызывает увеличение вязкости полимера более чем в 10 раз. Молекулярная масса этих кумароновых полимеров колеблется от 500 до 900.

Кумароно-инденовые полимеры при нагревании хорошо совмещаются с льяным, тунговым и таллавым маслами, с озекеритом и другими восками (карнаубский, воск монган), гильсонитом, стеарином, а также с кубовыми остатками синтетических жирных кислот; с парафином и церезином — частично. Указанные вещества применяют для модификации и, в частности, для пластификации кумароно-инденовых полимеров в целях повышения их качества. При нагревании до температуры более 300°C кумароно-инденовые полимеры деструктурируются, поэтому процесс модификации или



пластификации их желательно проводить при температурах, не превышающих 200—220°C. При нагревании этого полимера в течение 4 ч до 160—180°C температура размягчения его повышается на 10°C.

В зависимости от температуры размягчения инден-кумароновые полимеры вырабатываются нескольких типов. По окраске инден-кумароновые полимеры подразделяются на шесть различных марок.

По физико-химическим показателям кумароно-инденовые полимеры должны соответствовать нормам, указанным в табл. 6.

Таблица 6

Основные свойства кумароно-инденовых полимеров

Наименование	Окраска по нодометрической шкале, мг нода на 100 мм раствора		
	до 100	100—1820	! более 1820
Кислотность или щелочность, не более, % HCl или NaOH	0,008	0,008	0,05
Зольность, не более, %	0,15	1,0	1,5
Содержание влаги, не более, % . . .	0,4	0,4	0,4

В промышленности строительных материалов кумарон-инденовые полимеры применяют для производства светлых кумарон-инденовых плиток для полов.

Для производства асбестосмоляных плиток используют, главным образом, полимеры с температурой размягчения 105—115°C. Применяются кумарон-инденовые полимеры для производства латексов, используемых в качестве водонепроницаемых покрытий в бетонах, а также для производства строительных красок и лаков, как заменителей более дорогих природных смол. Надо иметь в виду, что кумарон-инденовые полимеры недостаточно атмосферостойчивы, поэтому их следует применять в лаках и красках, предназначенных для внутренней отделки помещений. Применяют кумароно-инденовые полимеры и как заменители в производстве глифталевого линолеума для частичной замены дорогого глицеринового эфира канифоли.

Перспективно также использование кумароно-инденовых полимеров в производстве различных строительных приклеивающих мастик.

## РАЗДЕЛ II

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ И СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

### ГЛАВА XII

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### 1. Поликонденсация

Поликонденсацией называют реакцию образования высокомолекулярных веществ в результате конденсации многих молекул, сопровождающейся выделением простых веществ (воды, спирта, углекислого газа, хлористого водорода и т. д.). Процесс поликонденсации не является самопроизвольным процессом и требует энергии извне.

В отличие от реакции полимеризации масса получаемого полимера меньше массы исходных веществ, а его элементарный состав не совпадает с элементарным составом вступающих в реакцию соединений. Поликонденсация может происходить только в том случае, если исходные вещества содержат в своем составе функциональные группы, которые, отщепляя молекулу простого вещества, образуют новую группу, связывая остатки реагирующих молекул. Из этого следует, что для получения полимеров методом поликонденсации в качестве мономеров можно применять практически любые соединения с функциональностью не менее 2.

Реакция поликонденсации бифункциональных соединений приводит к образованию линейных полимеров. При поликонденсации соединений с функциональностью  $>2$  образуются полимеры с разветвленной и пространственной структурой, причем число функциональных групп макромолекул возрастает по мере прохождения реакции.

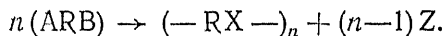
В процессе поликонденсации могут участвовать однородные молекулы — гомополиконденсация или разнородные — гетерополиконденсация. В случае гомополиконденсации взаимодействующие молекулы могут быть двух типов:  $ARA$  и  $ARB$ , где  $A$  и  $B$  — функциональные группы различной химической природы, а  $R$  — органический радикал. Поэтому реакция гомополиконденсации может протекать по двум схемам:

1) при взаимодействии молекул типа  $ARA$



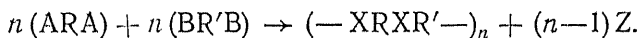
где X — группа, связывающая остатки прореагировавших молекул;  
Z — молекула побочного вещества;

2) при взаимодействии молекул типа ARB



В первом случае имеем радикальную поликонденсацию, для которой отсутствует понятие о соотношении мономеров, во втором — эквимоллярность реакционных центров обусловлена самим строением молекулы мономера.

Гетерополиконденсация в основном происходит путем взаимодействия молекул типа ARA и BR'B по схеме

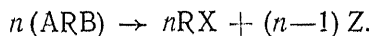


В этом случае необходимо эквимоллярное соотношение между молекулами мономеров.

Реакция поликонденсации происходит ступенчато, с образованием на каждой стадии устойчивых соединений, обладающих функциональностью исходных веществ, которые могут быть выделены из сферы реакции. Рост цепи при этом может происходить как путем взаимодействия молекулы мономера с молекулой полимера, так и в результате взаимодействия молекул полимера друг с другом. В каждом акте роста принимают участие два реакционных центра, и каждый акт роста сопровождается гибелью двух реакционных центров (под реакционным центром молекулы понимают ту ее часть, которая принимает участие в химическом взаимодействии и претерпевает соответствующие изменения).

Кроме основной реакции поликонденсации — реакции роста полимерной цепи при получении полимеров в реальных условиях протекает ряд других реакций: образование реакционных центров, обрыв полимерных цепей, образование простых веществ и т. д. Поэтому практически невозможно получить полимер с бесконечно большой молекулярной массой. Молекулярная масса полимера в конечном счете определяется конкуренцией реакции роста цепи полимера и реакций, приводящих к обрыву или прекращению роста полимерных цепей. Такая конкуренция зависит не только от химической природы побочных и осложняющих процесс реакций, но и от их относительной скорости, обусловленной различными факторами: агрегатным и фазовым состоянием системы (жидким, твердым, газообразным), гидродинамическими параметрами (скоростью перемешивания и т. д.), химическим составом системы (концентрацией мономеров, растворителей, катализаторов, наличием примесей и т. д.), технологическими параметрами (температурой, давлением и т. д.).

Кроме того, при содержании в молекуле двух или более функциональных групп реакция может протекать не только межмолекулярно, с образованием продуктов поликонденсации, но и внутримолекулярно, с образованием циклов

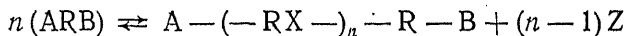


Следовательно, при поликонденсации в различных условиях из одних и тех же мономеров могут получаться полимеры с резко различными молекулярными массами, а поэтому и свойствами. Причем следует отметить, что способ проведения процесса поликонденсации оказывает существенное влияние на молекулярную массу получаемого полимера.

В настоящее время известны следующие способы проведения процесса поликонденсации: в расплаве, растворе, эмульсионный (в одной из фаз эмульсии); межфазовый (на границе раздела жидкость — жидкость); газофазовый (на границе раздела жидкость — газ); в твердой фазе. Каждый способ проведения процессов поликонденсации имеет свои характерные черты, и его выбор диктуется механизмом процессов, свойствами мономеров и полимеров.

При получении поликонденсационных полимеров стремятся снизить вероятность образования циклов до нуля. Это подбирается необходимой концентрацией исходных веществ и температурой, при которой энергия активации циклизации должна быть больше энергии активации поликонденсации. Если вероятность образования циклов равна нулю, протекает процесс только поликонденсации, но, как уже отмечалось выше, нельзя получить полимер с бесконечно большой молекулярной массой. Это объясняется тем, что реакция поликонденсации, как и все реакции конденсации, является равновесной и имеет свою константу равновесия  $K$ . Величина  $K$ , характерная для данной реакции, определяет конечное состояние системы. Она меняется с изменением природы реагирующих функциональных групп, но не зависит от характера радикала.

Поликонденсация является многостадийной реакцией. Каждая стадия представляет элементарную реакцию взаимодействия функциональных групп с постоянной константой равновесия  $K$  на всех стадиях поликонденсации. Равновесие между образующимися группами  $X$ , связывающими остатки прореагировавших молекул, выделившимся при поликонденсации побочным веществом и функциональными группами  $A$  и  $B$  определяет молекулярную массу получаемого полимера:



Различают два типа реакции поликонденсации.

К первому типу относятся реакции поликонденсации, для которых характерны малые значения  $K \cong 4 \div 10$ . Они определяют большую чувствительность реакции к присутствию в реакционной среде побочных простых продуктов реакции. Равновесное состояние в таких реакциях наступает быстро, и рост молекул прекращается, если не происходит удаления побочных продуктов реакции. Смещение равновесия путем удаления из сферы реакции выделяющегося при конденсации вещества будет способствовать получению полимера с большей молекулярной массой. К этим реакциям (ведущим к образованию в цепи  $-\text{CO}-\text{O}-$  и  $-\text{NH}-\text{CO}-$  связей) относятся взаимодействия полифункциональных спиртов, кислот, аминов и т. д.

Второй тип — реакции поликонденсации, которые практически

протекают в одном направлении. Их равновесное состояние настолько сдвинуто в сторону прямой реакции, что заметно не влияет на кинетику процесса. Эти реакции характеризуются весьма большим значением  $K$  (в 1000—10 000 раз больше, чем для первого класса), вследствие чего они могут протекать даже в той среде, которая является побочным продуктом реакции. Степень поликонденсации получающихся при этом полимеров практически мало зависит от условий равновесия. К этому классу относятся реакции, при которых образуются связи  $—C—C—C—C—$  или  $—C—N—C—$ , например в соединениях, получаемых поликонденсацией фенола и формальдегида.

**Степень поликонденсации.** Принимая, что константы равновесия  $K$  на всех стадиях реакции поликонденсации постоянны, можно найти зависимость для дифункциональных соединений между максимальной степенью поликонденсации  $\bar{P}$ , константой равновесия  $K$  и числом молекул выделяющегося вещества  $z$ .

Введем следующие обозначения:

$N_0$  — число молекул исходного дифункционального соединения, равное числу групп А и числу групп В;

$N$  — число макромолекул, равное числу групп А и числу групп В в конце реакции;

$N_z$  — число молекул простейшего вещества в равновесном состоянии;

$N_x = N_0 - N$  — число образовавшихся связей.

Если все связи в продукте поликонденсации равноценны и константа равновесия при их образовании постоянна, то

$$K = \frac{n_2 n_z}{n_1 n_1} = \frac{n_3 n_z}{n_1 n_2} = \dots = \frac{n_n n_z}{n_1 n_{n-1}},$$

где  $n_1$  — молярная доля мономера;  $n_2, n_3, \dots, n_n$  — молярные доли димера, тримера,  $n$ -мера и т. д.

Тогда

$$K = \frac{(N_0 - N) N_z}{N^2}.$$

Для числитель и знаменатель правой части уравнения на  $N_0$ , получим

$$K = \frac{\left(\frac{N_0 - N}{N_0}\right) \frac{N_z}{N_0}}{\left(\frac{N}{N_0}\right)^2}, \quad (14)$$

где  $(N_0 - N)/N_0 = n_x$  — молярная доля связей, приходящихся на элементарное звено полимера;  $N_z/N_0 = n_z$  — число молей выделяющегося простейшего вещества на элементарное звено полимера;  $N_0/N = \bar{P}$  — средняя степень поликонденсации образовавшегося полимера.

Подставляя полученные значения в уравнение (14), получим

$$K = \frac{n_x n_z}{\left(\frac{1}{\bar{P}}\right)^2} \quad (15)$$

Преобразуя уравнение (15), получим

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_x}} \frac{1}{\sqrt{n_x}} \quad (16)$$

При достаточно большой молекулярной массе полимера значение  $n_x$  приближается к единице, так как  $n_x = N_x/N_0 = (N_0 - N)/N_0 = 1 - N/N_0$ , а отношение  $N/N_0$  очень мало. Приравнявая  $\sqrt{n_x} = 1$ ,<sup>1</sup> получаем приближенное выражение зависимости средней степени поликонденсации от константы равновесия и содержания простого вещества, выделяющегося при реакции

$$\bar{P} = \sqrt{K/n_x}$$

(уравнение поликонденсационного равновесия).

Степень поликонденсации прямо пропорциональна корню квадратному из константы равновесия и обратно пропорциональна корню квадратному из молярной доли простого вещества, выделяющегося при реакции. Следовательно, удалением из сферы реакции выделяющегося простого вещества можно регулировать молекулярную массу получаемого полимера. Чем более тщательно будет уда-

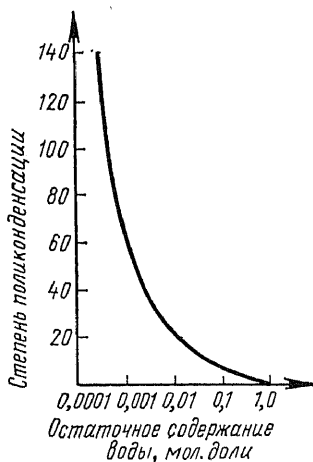


Рис. 55. Зависимость степени поликонденсации при получении полиэфира от остаточного содержания воды в сфере реакции

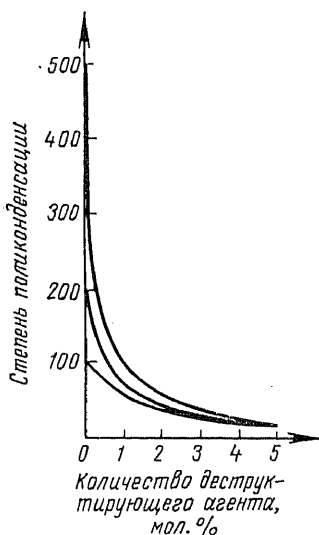


Рис. 56. Деструкция полимеров различной степени поликонденсации при одинаковых условиях

ление этого вещества, тем выше будет молекулярная масса полимера (рис. 55).

При поликонденсации соединений с функциональностью выше 2 бóльшая молекулярная масса полимера может быть достигнута легче, так как высокое содержание функциональных групп соответствует значительной равновесной концентрации простого вещества, поддержание которой не вызывает затруднений. Таким образом, молекулярная масса полимера, так же как и его фракционный состав, является функцией константы равновесия. В состоянии равновесия смесь макромолекул данного полимергомологического ряда обладает минимумом свободной энергии при заданной средней молекулярной массе. До достижения равновесия фракционный состав смеси полимергомологов непрерывно изменяется в результате различных реакций перераспределения цепей. При этом наряду с реакциями конденсации протекают реакции деструкции под влиянием выделяющегося простого вещества и главным образом с участием исходных компонентов.

Скорость уменьшения молекулярной массы полимера при деструкции зависит от средней молекулярной массы исходного полимера. Деструкции легче подвергаются макромолекулы с большой молекулярной массой, чем в тех же условиях соответствующие полимеры с меньшей молекулярной массой (рис. 56). Поэтому деструкция полимеров всегда сопровождается уменьшением степени полидисперсности полимера, если структура полимера не влияет на течение процесса.

**Влияние концентрации мономера на скорость поликонденсации и молекулярную массу полимера.** Константа равновесия, а следовательно, и молекулярная масса не зависят от концентрации мономеров, так как с разбавлением соответственно меняется концентрация всех компонентов, участвующих в реакции. Скорость же поликонденсации пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Поэтому с повышением концентрации сокращается время, необходимое для достижения равновесия и получения полимера с максимальной молекулярной массой.

Изменение концентрации одного из мономеров ведет к снижению молекулярной массы, получаемой путем гетерополиконденсации полимера (рис. 57), так как при этом вступает в силу правило неэквивалентности функциональных групп, о котором будет сказано ниже.

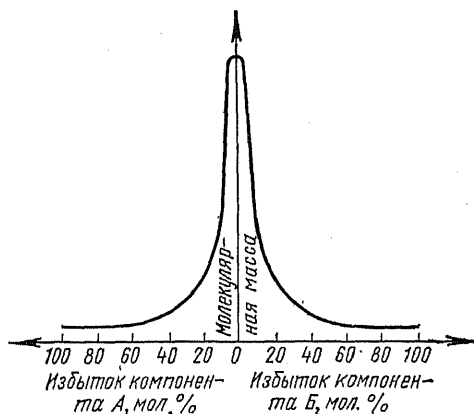


Рис. 57. Влияние концентрации мономеров на молекулярную массу получаемого полимера

же. Если число молей одного соединения  $n$ , а число молей другого  $m$ , то в системе присутствует избыток каких-то функциональных групп. Поэтому степень поликонденсации будет определяться отношением числа молей компонента, находящегося в системе в меньшем количестве, к избыточному числу молей второго компонента:

$$\bar{P} = n/(m-n). \quad (17)$$

Для теоретического подсчета молекулярной массы полимера в зависимости от молекулярного процента избытка одного из реагирующих веществ можно пользоваться формулой В. В. Коршака и С. Р. Рафикова

$$M = \frac{100}{q} (M_1 + M_2 - 2M_3) + M_1, \quad (18)$$

где  $q$  — молекулярный процент избытка одного из реагирующих веществ;  $M_1$  — молекулярная масса вещества, взятого в избытке;  $M_2$  — молекулярная масса второго вещества;  $M_3$  — молекулярная масса выделяющегося простого вещества.

**Влияние температуры на скорость поликонденсации и молекулярную массу полимера.** Скорость поликонденсации, как и всех химических реакций, увеличивается с повышением температуры. Зависимость максимальной молекулярной массы полимера от температуры определяется соответствующим изменением константы равновесия, которое связано с величиной теплового эффекта реакции  $Q$  уравнением изохоры (изобары).

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (19)$$

Из уравнения (19) следует, что с повышением температуры константа равновесия возрастает для эндотермических реакций и уменьшается для экзотермических. Но тепловые эффекты реакции поликонденсации обычно не велики (33—42 кДж/моль), поэтому температура реакции очень мало влияет на молекулярную массу.

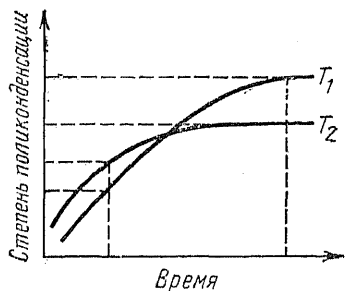


Рис. 58. Зависимость степени поликонденсации полимера от температуры (при  $T_2 > T_1$ )

Повышение температуры ускоряет приближение системы к состоянию равновесия, которое при низких температурах иногда практически недостижимо, и увеличивает скорость реакции. Поэтому на определенных промежуточных ступенях реакции до момента достижения системой равновесия молекулярная масса полимера будет выше при более высокой температуре, но при достижении равновесия молекулярная масса будет выше при более низкой температуре (рис. 58). Этим можно пользоваться для сокраще-



ния времени поликонденсации: для увеличения скорости проводят поликонденсацию сначала при более высокой температуре, а затем понижают температуру, приводя систему в равновесное состояние, при котором молекулярная масса больше. В практике этим пользуются редко из-за повышения вязкости системы и соответствующего понижения скорости реакции поликонденсации.

Следует учитывать, что при проведении реакции поликонденсации при высоких температурах может нарушаться соотношение функциональных групп вследствие химических изменений части функциональных групп. Примерами могут служить декарбокслирование двух основных кислот, превращение адипиновой кислоты в циклопентанон, дегидратация двухатомных спиртов и т. д. Это приводит к снижению молекулярной массы полимера, а также к изменению состава и структуры молекулы полимера. Так, при гидратации гликолей возможно включение простой эфирной связи в молекулу сложного полиэфира.

В присутствии кислорода воздуха, особенно при повышенных температурах, число подобных реакций может значительно увеличиться. Это в первую очередь относится к непредельным соединениям, в результате чего поликонденсацию обычно проводят в среде инертного газа.

**Влияние катализаторов на скорость поликонденсации и молекулярную массу полимера.** Если поликонденсацию заканчивают по достижении состояния равновесия, то введение катализатора не влияет на молекулярную массу конечного продукта. Катализатор, повышая скорость реакции, будет лишь ускорять приближение системы к равновесию. При больших значениях  $K$  молекулярная масса, соответствующая установлению равновесия, может быть такой большой, что достижение равновесия становится нецелесообразным. Тогда молекулярная масса получаемого полимера будет зависеть от степени приближения системы к состоянию равновесия, т. е. при заданной продолжительности процесса — от скорости реакции. В этом случае катализатор, ускоряя реакцию, способствует увеличению молекулярной массы полимера.

**Влияние примеси монофункциональных соединений (стабилизаторов) на молекулярную массу полимера.** Поликонденсация в подавляющем большинстве случаев состоит во взаимодействии двух различных функциональных групп. Если в систему ввести монофункциональное соединение, способное вступать во взаимодействие с одной из функциональных групп, участвующих в поликонденсации, то оно блокирует эти группы и прекращает процесс поликонденсации. Реакция прекратится тогда, когда функциональные группы одного типа будут израсходованы. При этом функциональные группы другого типа будут находиться в избытке, эквивалентном количеству введенного монофункционального соединения.

Величина степени поликонденсации определяется молекулярным соотношением бифункционального и монофункционального соединений

$$\bar{P} = n/m, \quad (20)$$

т. е. числом молей бифункционального соединения  $n$ , приходящимся на 1 моль монофункционального соединения  $m$ . Это правило называют правилом неэквивалентности функциональных групп Коршака.

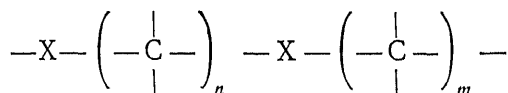
Влияние примесей монофункциональных соединений на молекулярную массу продукта поликонденсации непосредственно связано с константой равновесия. При введении монофункционального соединения, блокирующего одну из функциональных групп, концентрация этих групп уменьшается и соответственно уменьшается знаменатель в выражении константы равновесия

$$K = n_x n_z / n_A n_B. \quad (21)$$

Постоянство значений  $K$  требует уменьшения числителя, т. е. уменьшения степени поликонденсации. Добавляя при поликонденсации монофункциональное соединение, можно регулировать молекулярную массу полимера. Соединения, способные блокировать одну из концевых функциональных групп полимера и вводимые в реакционную среду для регулирования его молекулярной массы, называются стабилизаторами.

**Строение поликонденсационных полимеров и их свойства.** Как уже отмечалось, в зависимости от функциональности исходного сырья и условий реакции при поликонденсации образуются в основном два типа полимеров: 1) линейные — постоянно плавкие и растворимые полимеры, не отверждающиеся при нагревании, их называют термопластичными; 2) пространственные — сначала получают плавкие и растворимые низкомолекулярные олигомеры, которые называют терморективными, затем при нагревании они переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, образуя пространственный полимер.

Основная цепь поликонденсационных полимеров, как правило, построена следующим образом:



где  $X$  — группа, связывающая остатки прореагировавших молекул мономера;  $m, n > 1$ .

Итак, поликонденсационные полимеры имеют основную цепь с большим периодом чередования ее элементов по сравнению с полимеризационными полимерами. Указанная особенность строения основной цепи поликонденсационных полимеров обуславливается механизмом процессов поликонденсации, поскольку в этом случае полимеры образуются путем взаимодействия реакционных центров (функциональных групп, расположенных, как правило, на концах молекул мономера и, следовательно, разделенных достаточно длинными углеродными участками. Структура полимера в значительной

мере зависит от длины реагирующих линейных молекул, которая определяет расстояние между дипольными группами в макромолекуле. Чем длиннее цепь реагирующих молекул, тем реже расположение диполей в молекулярной цепи и тем меньше их влияние на метиленовые звенья цепи и на величину межмолекулярных сил притяжения.

Удлинение расстояния между диполями повышает, таким образом, подвижность звеньев ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), а это отражается на увеличении гибкости и эластичности полимера, снижает его температуру плавления. В общем с удлинением цепи реагирующих молекул увеличиваются эластичные свойства полимеров.

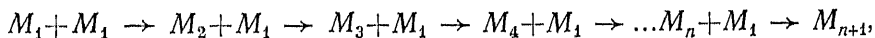
Если в процессе поликонденсации наряду с мономерами, которые по своей структуре способны образовывать линейный полимер, участвуют линейные молекулы с функциональностью  $>2$ , то образуются линейные сшитые пространственные полимеры, во многом напоминающие сшитые полимеры, полученные методом полимеризации. Для них характерна линейная структура макромолекул, но с более или менее густой «сшивкой» между цепями. Однако если молекулы обоих компонентов не имеют линейной структуры с соответствующей минимальной длиной цепи и один из компонентов имеет функциональность  $>2$ , то в результате реакции поликонденсации образуются пространственные полимеры не с линейной (сетчатой), а с глобулярной структурой.

В соответствии со структурой обоих типов пространственных полимеров определяют и их физико-механические свойства: линейные полимеры с пространственной структурой обладают большей пластичностью и растяжимостью, а глобулярные пространственные полимеры — большей твердостью и хрупкостью. По стойкости к воздействию химических агентов поликонденсационные полимеры уступают полимеризационным. Это обусловлено наличием гетероатомов и остатков реакционных центров (функциональных групп) в цепи полимера.

## 2. Ступенчатая полимеризация

Реакция ступенчатой полимеризации в общем виде может быть выражена тем же уравнением, что и реакция цепной полимеризации:  $nM \rightarrow M_n$ , т. е. уменьшение числа молекул и увеличение средней молекулярной массы полимера происходит без изменения элементарного состава реагирующих веществ. Однако механизм ступенчатой полимеризации отличается от механизма цепной полимеризации.

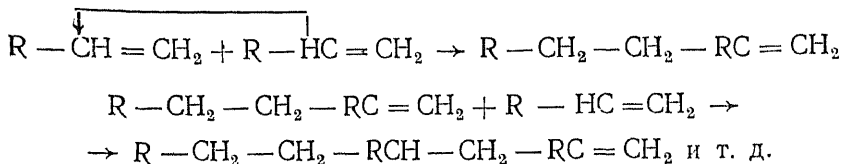
Реакция ступенчатой полимеризации протекает путем постепенного, ступенчатого присоединения молекул мономера с соответствующим возрастанием молекулярной массы полимера по схеме



где  $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$  — молекулы мономера, димера, тримера и т. д.

Образующиеся промежуточные соединения вполне устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции. Реакционная способность промежуточных соединений и исходного мономера одинакова, и каждый новый акт присоединения мономера происходит с высокой энергией активации.

Присоединение молекул мономера друг к другу и к промежуточным продуктам реакции происходит путем миграции атомов или групп атомов. Так,

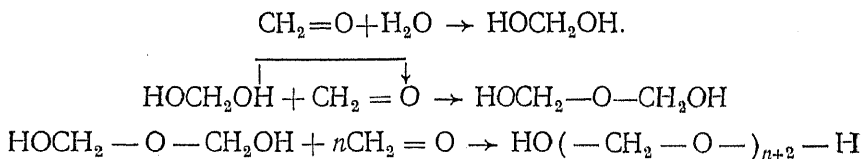


Скорость таких реакций определяется температурой и концентрацией катализаторов (обычно кислот и солей), а средняя молекулярная масса получаемого полимера тем выше, чем выше температура и продолжительнее процесс реакции. В реакции ступенчатой полимеризации могут участвовать не только однородные молекулы, но и разнородные.

Рассмотрим различные виды ступенчатой полимеризации:

1. Полимеризация ненасыщенных одинаковых молекул или различных молекул, каждая из которых способна к полимеризации. Примерами этого типа реакций могут служить реакции полимеризации изобутилена, стирола, индена, формальдегида, окиси этилена и т. д. Полимеризация изобутилена, стирола и других олефинов при высокой температуре и при действии катализаторов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.) протекает по ступенчатому механизму и приводит к получению лишь низкомолекулярных полимеров. Поэтому эти полимеры не имеют большого промышленного значения.

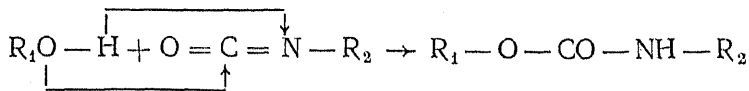
При полимеризации формальдегида в водной среде реакция протекает ступенчато по схеме.



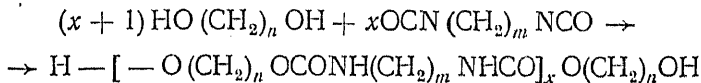
Без катализаторов  $n=8 \div 12$ ; в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  может возрасти до 100 и выше.

2. Полимеризация неодинаковых молекул, каждая из которых не способна самостоятельно полимеризоваться. К этому типу реакций относятся полимеризации диизоцианатов с диоксисоединениями с образованием полиуретанов; диизоцианатов с диаминами, с образованием полимочевин и т. д. Они также основаны на миграции подвижного атома водорода от одной молекулы к другой, содержа-

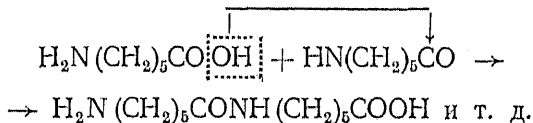
щей двойную связь с последующим присоединением всего остатка первой молекулы



Ряд подобных последовательных реакций этого типа ведет к получению высокомолекулярного полимера. Так, при взаимодействии гликолей с диизоцианатами образуются полиуретаны



3. Полимеризация циклов, образованных в результате взаимодействия сильных дипольных групп. Примером может служить полимеризация капролактама в присутствии аминокaproновой кислоты, которая образуется в результате каталитического действия воды на капролактаме. Эта реакция протекает ступенчато и может быть представлена схемой



В этих реакциях, так же как и в случае гетерополиконденсации, когда одновременно участвуют два вещества, соотношение исходных компонентов сильно влияет на молекулярную массу полимера. При эквимолекулярном соотношении компонентов получается по-

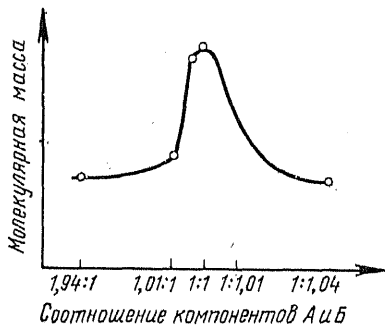


Рис. 59. Зависимость молекулярной массы полиуретана от соотношения компонентов (А — диол, Б — диизоцианат)

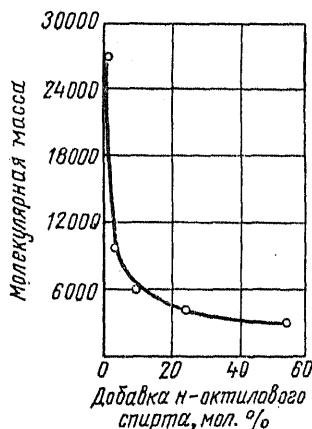


Рис. 60. Влияние добавки н-октилового спирта на молекулярную массу полиуретана

лимер с максимальной молекулярной массой (рис. 59). При избытке одного из компонентов образуются молекулы полимера с одинаковыми концевыми группами, что ограничивает дальнейший рост молекулы полимера. Аналогично влияют на молекулярную массу полимера добавки низкомолекулярных моnofункциональных спиртов, изоцианатов, аминов и т. д. (рис. 60). Влияние избытка одной из функциональных групп на молекулярную массу полимера при ступенчатой полимеризации находится, по-видимому, в полном соответствии с правилом неэквивалентности Коршака для поликонденсационных процессов. При строго эквимолекулярных соотношениях реагирующих веществ молекулярная масса полимера должна возрастать беспредельно, но в действительности получают полимеры с ограниченной молекулярной массой.

Механизм ступенчатой полимеризации изучен пока очень мало и вопрос о том, какие факторы лимитируют величину молекулярной массы в этих реакциях, остается пока неясным.

## ГЛАВА XIII

### ФЕНОЛО-АЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Реакция между фенолами и альдегидами впервые была описана в 1872 г. немецким химиком А. Байером. А к 1900 г. уже детально изучались продукты, образующиеся при реакции фенолов и альдегидов и в 1902 г. в ползаводских условиях был получен первый синтетический полимер на основе конденсации фенола с формальдегидом — лаккаин. В период 1905—1914 гг. в США (Л. Бэкселендом) и в России (Г. С. Петровым) было осуществлено промышленное производство феноло-формальдегидных полимеров. В последующие годы производство феноло-альдегидных полимеров и изделий на их основе постоянно совершенствовалось и расширялось.

Феноло-альдегидные полимеры явились первыми синтетическими полимерами, получившими промышленное значение. Их производство достигло высокой степени развития и продолжает увеличиваться, несмотря на значительное развитие промышленности других полимеров (в частности, полимеризационных).

#### 1. Сырье

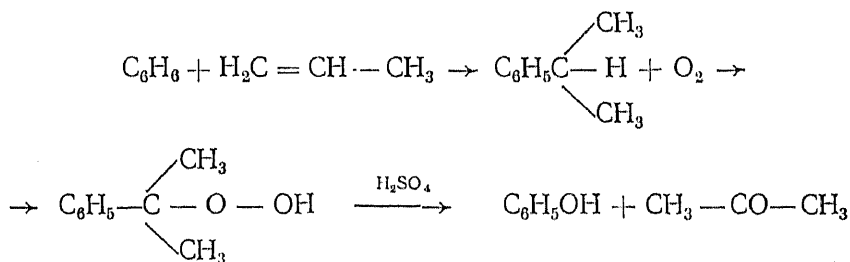
Феноло-альдегидные полимеры получают при взаимодействии фенолов (собственно фенолов, крезолов, ксиленолов, резорцина и т. д.) с альдегидами (формальдегидом, фурфуролом, лигнином и т. д.). Для совместной конденсации с фенолом и формальдегидом также используется анилин. Промышленностью выпускаются феноло-альдегидные олигомеры, которые при изготовлении материалов отверждаются и превращаются, как правило, в сшитые трехмерные полимеры.

**Фенол**  $C_6H_5OH$ . Для производства феноло-альдегидных олигомеров применяют каменноугольный и синтетический фенол. Камен-

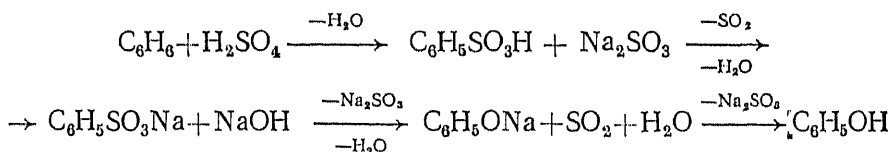
ноугольный фенол получают из каменноугольного дегтя, образующегося при коксовании угля. В настоящее время ввиду большой потребности фенола для производства различного вида полимеров его в основном получают синтетическим путем.

Из многочисленных способов получения синтетического фенола промышленное значение имеют следующие:

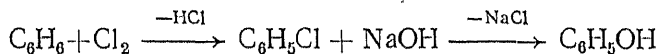
1. Кумольный способ получения фенола из бензола и пропилена через изопропилбензол по схеме



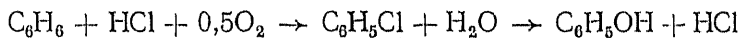
2. Сульфокислотный способ, осуществляемый десульфированием натриевой соли бензолсульфокислоты путем сплавления с избытком щелочи с последующим подкислением:



3. Хлорбензольный щелочной способ, заключающийся в хлорировании бензола с последующим щелочным гидролизом образующегося монохлорбензола при высоком давлении и температуре



4. Способ Рашига, в основе которого лежит косвенное окисление бензола в фенол



Фенол в чистом виде представляет собой бесцветные кристаллы с характерным запахом, плотностью 1080 кг/м<sup>3</sup>. На воздухе фенол, частично окисляясь, становится розовым. Его температура плавления 40,9°C. Примесь воды резко снижает его температуру плавления. Так, при содержании 1% воды он плавится при 37°C, а при 5% — 24°C. По своим химическим свойствам фенол является очень слабой кислотой.

Применяемый для производства феноло-формальдегидных олигомеров, фенол каменноугольный (ГОСТ 11311—76) выпускают двух марок А и Б, а синтетический технический фенол (ГОСТ 236—68\*) — трех сортов (табл. 7).

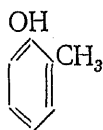
Таблица 7

Основные свойства технического фенола

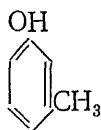
Наименование	Каменноугольный фенол		Синтетический фенол		
	Марка А	Марка Б	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
Температура кристаллизации, не менее, °С	40,0	39,5	40,6	40,4	40,0
Содержание нелетучих веществ, не более, %	0,04	0,05	0,008	0,010	0,016
Растворимость в 100 мл воды при 20°С, не менее, г	Раствор (1 г в 20 мл) прозрачный после 30 мин выдерживания		8	5	5
Содержание воды, не более, %	0,6	0,8	—	—	—

Фенол токсичен, обладает прижигающим и раздражающим действием. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе  $5 \cdot 10^{-12}$  кг/м<sup>3</sup> (0,005 мг/л).

Крезол  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCH}_3$  имеет три изомерных формы



o-крезол



p-крезол



m-крезол

Таблица 8

Основные свойства технического каменноугольного трикрезола

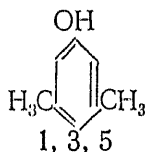
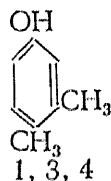
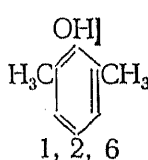
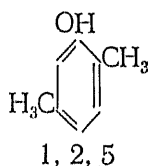
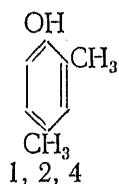
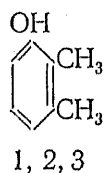
Наименование	Марка А	Марка Б
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1030—1050	1030—1050
Содержание метакрезола, %	Не менее 33	28—32
Содержание ортокрезола, не более, %	5	Не нормируется
Содержание фенола, не более, %	32	То же
Содержание воды, не более, %	0,8	1,0
Фракционный состав, % (по объему):		
до 190°С, не более	5	5
190—205°С, не менее	85	85
до 210°С, не менее	95	95



Его получают при ректификации сырых каменноугольных фенолов. Технический каменноугольный трикрезол (ГОСТ 2264—75) представляет собой смесь орто-, мета- и параизомеров крезола и других гомологов и выпускается в виде прозрачной маслянистой жидкости без видимых механических примесей двух марок — А и Б (табл. 8).

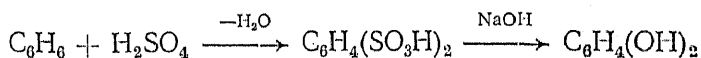
Разделить изомеры крезола трудно вследствие их близкой температуры кипения. Поэтому технический трикрезол представляет собой смесь трех изомеров: *μ*-крезола 37—49%, *о*-крезола до 5% и *п*-крезола 25%. Ценность трикрезола определяется содержанием *μ*-крезола, который способен образовывать терморезистивные полимеры, а *о*- и *п*-крезолы дают только термопластичные полимеры. По токсичности он сходен с фенолом.

**Ксиленол**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  имеет шесть изомерных форм:



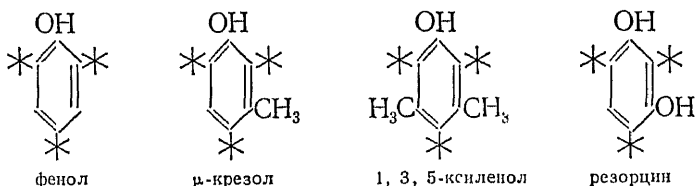
Технический ксиленол (ГОСТ 11314—74) получают из наиболее высококипящей фракции среднего масла каменноугольного дегтя. Он представляет собой смесь изомеров в виде прозрачной маслянистой жидкости или кристаллической массы с неприятным запахом, кипящей при температуре 210—235°C, плотностью 1040 кг/м<sup>3</sup>. Его ценность определяется содержанием 1,3,5-ксиленола, способного образовывать терморезистивные полимеры. По токсичности превосходит фенол.

**Резорцин** (*μ*-диоксибензол)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (ГОСТ 9970—74) представляет белое кристаллическое вещество с температурой плавления 110,8°C и кипения 280,8°C, плотностью 1285 кг/м<sup>3</sup>. Хорошо растворяется в воде, спиртах, эфире. Его получают из бензола методом сульфирования до образования *μ*-бензолдисульфокислоты с последующим сплавлением ее после нейтрализации с едким натром



Рассмотренные выше фенолы в зависимости от химического строения обладают различной функциональностью, а следовательно, и реакционной способностью.

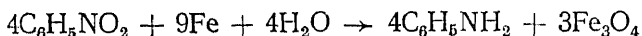
Фенол, *m*-крезол, 1, 3, 5-ксиленол и резорцин имеют по три реакционных центра и называются трифункциональными фенолами



По два реакционных центра имеют *o*- и *p*-крезолы, 1, 2, 3- и 1, 3, 4-ксиленолы; по одному — 1, 2, 6- и 1, 2, 4-ксиленолы.

Разделение фенолов на три, ди- и монофункциональные соединения основано на допущении, что гидроксильные группы не участвуют в реакции поликонденсации.

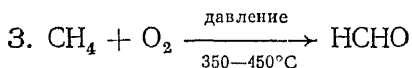
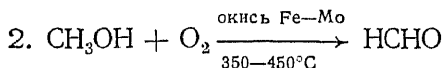
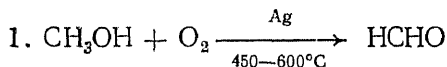
**Анилин** (аминобензол)  $C_6H_5NH_2$  — простейший ароматический амин. В промышленности его получают восстановлением нитробензола чугунными стружками в присутствии небольшого количества  $HCl$



Технический анилин (ГОСТ 313—77Е) представляет собой от светло-желтого до светло-коричневого цвета маслянистую прозрачную жидкость с температурой плавления от  $-6,3$  до  $6,5^\circ C$ , кипения  $184,4^\circ C$ , плотностью  $1023 \text{ кг/м}^3$ . Слабо растворяется в воде, сильно токсичен, предельно допустимая концентрация его в воздухе  $5 \cdot 10^{-12} \text{ кг/м}^3$  ( $0,005 \text{ мг/л}$ ).

**Альдегиды.** В качестве альдегидного сырья наиболее широко применяют формальдегид в виде водного раствора (формалина), а также фурфурол, уротропин и лигнин.

**Формальдегид**  $CH_2O$  — газ, кипящий при  $-19,2^\circ C$ , хорошо растворим в воде. В настоящее время его получают тремя промышленными способами путем окисления метилового спирта или метана:



Во всех приведенных реакциях, кроме формальдегида, образуется ряд побочных продуктов.

Формальдегид токсичен — предельно допустимая его концентрация в воздухе  $1 \cdot 10^{-12}$  кг/м<sup>3</sup> (0,001 мг/л). При наличии кислорода горит, теплота сгорания 562 кДж/моль, пределы взрываемости с воздухом 7,2—72% (по объему). Водный раствор формальдегида в воде называют формалином. Технический формалин содержит  $37 \pm 0,5\%$  формальдегида, 5—11% метилового спирта и небольшое количество органических кислот (до 0,04%). Присутствие метилового спирта препятствует образованию параформа, который плохо растворяется в холодной воде. Технический формалин представляет собой прозрачную жидкость. При хранении допускается образование мути или белого осадка, растворимого при температуре не выше 40°C. Он согласно ГОСТ 1625—75 выпускается двух сортов (табл. 9).

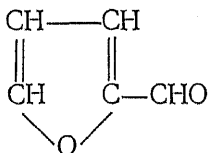
Таблица 9

Состав технического формалина, %

Наименование	Высший сорт	1-й сорт
Формальдегид	$37,0 \pm 0,5$	$37 \pm 0,5$
Метиловый спирт	5,0—8,0	Не более 11,0
Кислоты в пересчете на муравьиную кислоту, не более	0,02	0,04
Железо не более	0,0001	0,0005

Для производства феноло-формальдегидных олигомеров формальдегид может применяться также в виде параформа, который получают упариванием его водных растворов в вакууме. Параформ — смесь полиоксиметиленгликолей  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  (где  $n=8 \div 100$ ) представляет бесцветные кристаллы или аморфный порошок с запахом формальдегида, имеющий температуру плавления 120—170°C. Хорошо растворяется в разбавленных кислотах и теплых щелочных растворах, образуя раствор формальдегида в воде.

**Фурфурол** — желтоватая маслянистая жидкость, с характерным запахом, темнеющая на воздухе, плотностью 1159 кг/м<sup>3</sup>, температурой плавления 36,5°C и кипения 162°C. Фурфурол — простейший альдегид фуранового ряда



Фурфурол получают гидролизом при 150—180°C разбавленными минеральными кислотами природного пентозансодержащего сырья в виде отходов сельского хозяйства (кукурузных кочерыжек, соломы, шелухи различных семян и т. д.) или древесины с последующей дегидратацией

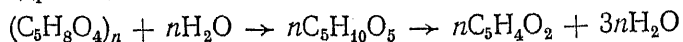


Таблица 10

Основные свойства технического фурфурола

Наименование	Высшего сорта	1-го сорта	2-го сорта
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1159—1160	1159—1160	1152—1160
Содержание основного вещества, не менее, %	99,8	99,5	95,0
Температурные пределы перегонки при давлении 98 кПа, °С:			
начало кипения, не ниже	152	152	Не нормируется
конец кипения, не выше	165	165	165
Количество перегнанного фурфурола до 158°C, не более, %	2,10	Не нормируется	16,0
Количество перегнанного фурфурола до 165°C, не менее, %	98,5	98,5	97,0
Остаток, не более, %	1,0	1,0	3,0

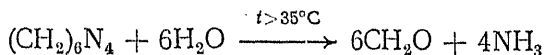
Технический фурфурол (ГОСТ 10437—71), представляющий собой жидкость с характерным запахом, не содержит взвешенных частиц; темнеет при хранении от желтого до бурого цвета; выпускается трех сортов (табл. 10).

Таблица 11

Основные свойства технического уротропина

Наименование	Марки К	Марки С	Марки М
Суммарное содержание аминов, не менее, %	99,5	98,0	99,5
Содержание воды, не более, %	0,5	2,0	0,5
Остаток после прокаливании, не более, %	0,01	0,01	0,03
Перманганатное число, не менее, мин	120	18	Не нормируется
Остаток после просеивания на сите, %:			
с сеткой № 2,5 К	Отсутствие	Не нормируется	То же
с сеткой № 0335 К, не менее	80	»	»
с сеткой № 014 К, не менее	90	»	»
с сеткой № 008 К, не более	Не нормируется	»	0,5

**Уротропин** (гексаметилентетрамин)  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  по своему химическому строению не является альдегидом, но в присутствии воды разлагается по схеме



Его получают взаимодействием аммиака с формальдегидом.

Технический уротропин (ГОСТ 1381—73) — кристаллический порошок белого цвета, выпускается трех сортов: К — крупнокристаллический, С — с различным размером кристаллов (полидисперсный), М — мелкокристаллический со свойствами, приведенными в табл. 11.

**Лигнин** — природный полимер, являющийся составной частью древесины (около 30%). Его химический состав пока точно не известен. Лигнин не проявляет явных альдегидных свойств, но вступает в реакцию поликонденсации с фенолом. Лигнин получают из древесины двумя способами: растворением ее углеводных компонентов (например, при гидролизе полисахаридов древесины) или же растворением самого лигнина.

## 2. Закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами

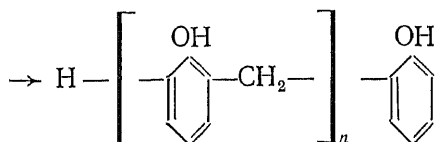
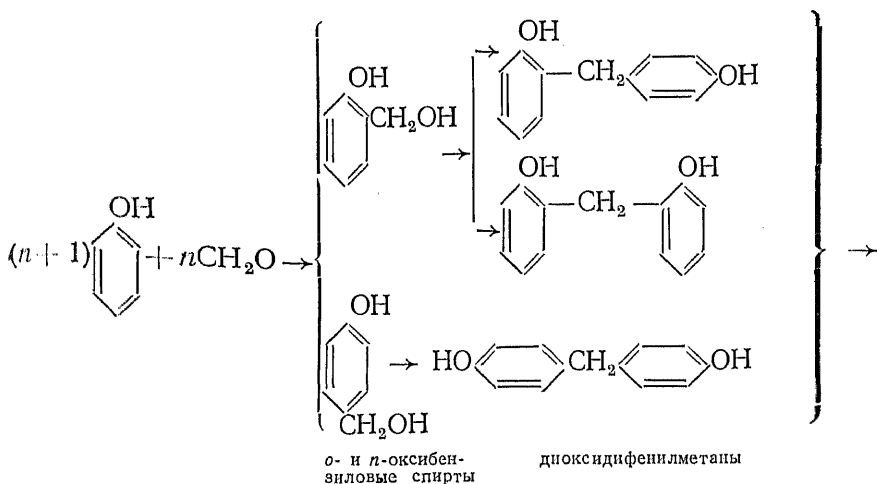
Взаимодействие фенолов с альдегидами представляет собой реакцию поликонденсации, условием протекания которой является полифункциональность регулирующих молекул. Реакция характеризуется большим значением константы равновесия ( $K \approx 10\,000$ ) и, следовательно, практически протекает в одном направлении даже в водной среде — в сторону образования полимера. Вследствие этого кинетика и степень поликонденсации практически зависит от концентрации катализатора, температуры и времени реакции, а не удаления побочных продуктов реакции.

Характер и свойства получаемого продукта реакции поликонденсации фенола с альдегидами определяют химическое строение реагирующих молекул, их молярное соотношение и кислотность реакционной среды.

В зависимости от этих факторов могут быть получены либо термopластичные, либо терморeактивные олигомеры. В промышленности термopластичные феноло-альдегидные олигомеры называют новолачными, а терморeактивные — резольными олигомерами.

Новолачные олигомеры получают в основном в кислотной среде ( $\text{pH} < 7$ ) при взаимодействии альдегидов как с трифункциональными, так и с бифункциональными фенолами; в случае же применения трифункциональных фенолов и формальдегида — только при избытке фенолов. При применении бифункциональных фенолов новолачные олигомеры могут образовываться и при избытке формальдегида.

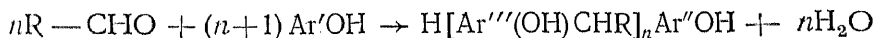
Схему получения новолачных феноло-формальдегидных олигомеров можно представить в следующем виде:



где  $n = 4 \div 8$ .

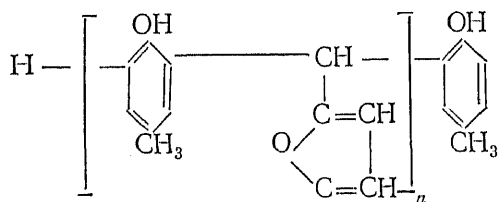
Побочным продуктом реакции является вода. Эта формула лишь приблизительно отражает строение новолачных олигомеров, так как в процессе конденсации изомеры диоксифенилметана реагируют с формальдегидом и фенолом, образуя сложную смесь изомеров и полимеромологов.

Общая формула новолачных олигомеров на основе различных альдегидов и фенолов будет иметь вид:



где R — радикал альдегида; ArOH — фенол, крезол или ксиленол; знаки, ', '', ''' показывают число мест в бензольном ядре, занятых гидроксильной группой и соединенных с другими ядрами.

Так, структурная формула новолачного олигомера на основе *n*-крезола и фурфурола будет иметь вид

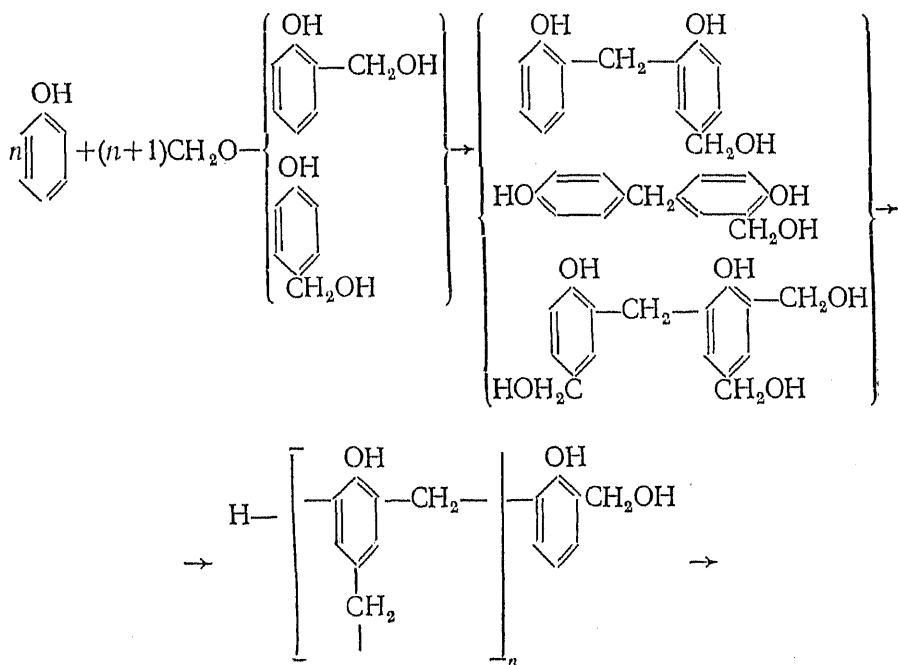


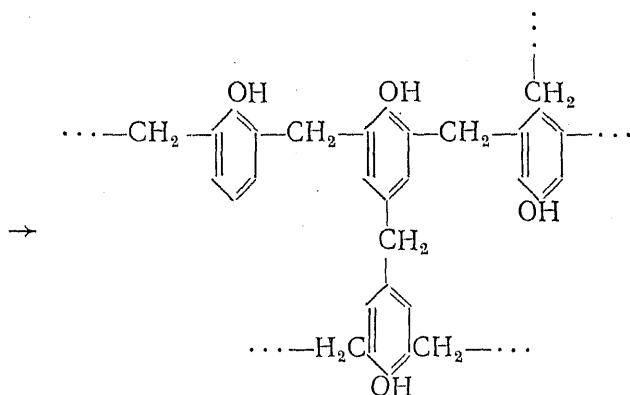
В зависимости от условий получения новолачные олигомеры различаются по фракционному составу, величине молекул и их разветвленности, а следовательно, по температуре плавления, содержанию свободного фенола, растворимости и вязкости растворов. Молекулярная масса новолачного олигомера зависит от избытка фенола. Увеличение последнего снижает молекулярную массу получаемого олигомера, снижение же приводит к образованию резольного полимера даже в кислой среде, поэтому обычно молярное соотношение фенол:формальдегид составляет 6:5 или 7:6.

Наличие свободных реактивных центров в новолачном олигомере (в *o*- и *n*-положении к гидроксилу фенольного ядра) определяет способность этих олигомеров переходить в неплавкое и нерастворимое состояние при обработке их формальдегидом или уротропином.

Резольные олигомеры обычно получают при взаимодействии формальдегида с трехфункциональными фенолами в соотношениях, близких к эквимолекулярным, или при избытке формальдегида. В щелочной среде резольные олигомеры получают при молярном отношении фенол:формальдегид 6:7. При избытке формальдегида резольные олигомеры могут образовываться и в кислой среде.

Схему образования резольных олигомеров и полимеров можно представить в следующем виде:





При образовании резольных полимеров различают три стадии: стадия А (резол) — олигомер жидкий (содержит воду) или твердый, растворяется в спирте, ацетоне, уксусной кислоте и водных растворах щелочей; имеет среднюю молекулярную массу до 1000; стадия В (резитол) — олигомер твердый и хрупкий на холоду, но эластичный, способный растягиваться в длинные нити при 120—150°C; частично растворяется в спирте и ацетоне; стадия С (резит) — полимер, представляет твердый и хрупкий, неплавкий и нерастворимый продукт. Низкомолекулярные растворимые фракции в нем отсутствуют или имеются в относительно небольших количествах.

Выпускаемые промышленностью резольные олигомеры представляют смесь сравнительно низкомолекулярных линейных и разветвленных продуктов. Их молекулярная масса составляет 400—1000. При дальнейшей переработке олигомера в изделие нагревание способствует постепенному его переходу сначала в резитол, а затем в резит. При этом образуется пространственная структура полимера за счет химических (метиленовых), а также и физических (водородных) связей.

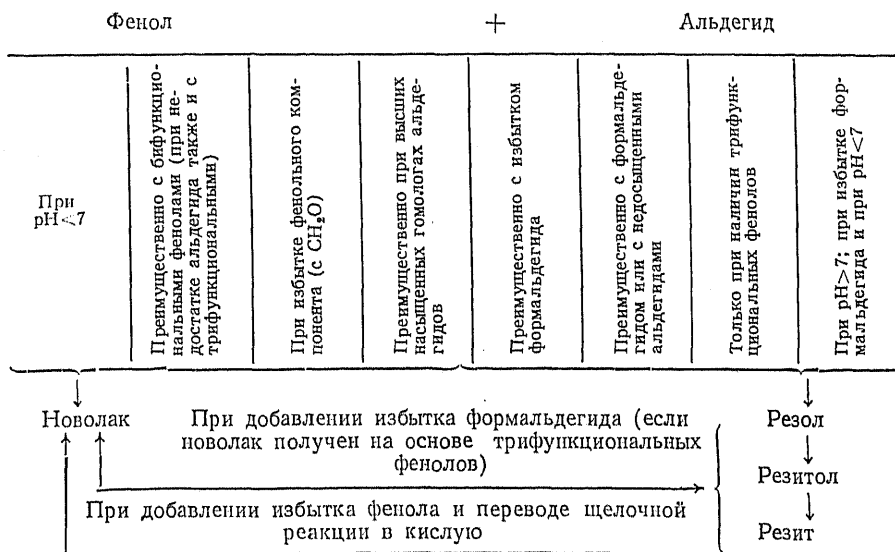
Реакции фенола с другими альдегидами протекают несколько иначе. Так, при взаимодействии фенола с ацетальдегидом в кислой среде образуется диоксидифенилэтан, а при последующей конденсации — новолаки. Присутствие избытка альдегида не приводит к образованию резита.

Оба состояния (новолачное и резольное) могут быть обратимы. Так, если новолачный олигомер, полученный из трехфункциональных фенолов, обработать избытком формальдегида и заменить кислый катализатор щелочным, то можно получить резол или непосредственно резит. С другой стороны, резольный олигомер при обработке его избытком фенола становится новолачным.

Схему образования новолачных и резольных олигомеров можно представить следующим образом.

Взаимодействие фенолов и альдегидов является типичной реакцией поликонденсации, поэтому все закономерности, рассмотренные в гл. XII, справедливы для данной реакции.





### 3. Получение феноло-альдегидных олигомеров

При производстве феноло-альдегидных олигомеров как новолачных, так и резольных первой операцией является подготовка сырья — фенолов и альдегидов.

Фенол поступает на заводы либо в кристаллическом безводном, либо в жидком виде, с содержанием 7—12% воды. В последнем случае он прибывает в железных цистернах и его вакуум-насосом подают в промежуточные бачки, из которых уже центробежным насосом — в хранилище. Твердый кристаллический фенол обычно транспортируют в железных барабанах емкостью по 100 кг или в цистернах, снабженных паровыми змеевиками.

Основным в подготовке сырья является плавление фенола, которое на заводах производится острым водяным паром, горячим фенолом, в водяных и воздушных камерах или в цистернах с последующей перекачкой в хранилище. Трикрезол и ксиленолы, представляющие жидкости, транспортируют в железных цистернах или в железных барабанах, откуда перекачивают их в хранилища. Для хранения фенолов на заводах используют стальные сварные цилиндрические резервуары емкостью 50—250 м<sup>3</sup> и более, снабженные паровыми змеевиками. Формалин обычно транспортируют в алюминиевых цистернах, бочках или стеклянных бутылках, откуда на заводе его перекачивают центробежным насосом в хранилища, изготовленные из алюминия.

Для дозирования фенолов и альдегидов следует применять весовые мерники, изготовленные из железа или стали для фенолов, из меди или алюминия для формалина.

**Получение новолачных олигомеров.** Феноло-формальдегидные олигомеры новолачного типа могут быть получены как периодическим, так и непрерывным методами. Исходное сырье, рецептура и технология многочисленных марок полимеров, выпускаемых промышленностью, различны, но все же имеются общие закономерности процесса поликонденсации. Обычное молярное соотношение фенол: формальдегид при получении новолачных полимеров составляет 6:5 или 7:6. Рецептуры для получения новолачных олигомеров, используемых для производства полимерных строительных материалов, приведены в табл. 12. В качестве альдегидного сырья применяют формальдегид в количестве 26,5—27,5 мас. ч., а в качестве катализатора — соляная кислота: первая порция — до  $pH=1,6-2,3$  вторая порция — 0,056 мас. ч.

Таблица 12

Рецептура новолачных олигомеров

Марка олигомера	Название олигомера	Вид фенольного сырья и количество, мас. ч.
СФ-040	Феноло-формальдегидный	Фенольная фракция—100
СФ-050	Феноло-ксиленолоформальдегидный	Фенол + ксиленол—100
СФ-010	Феноло-формальдегидный	Фенол—100
СФ-031	Феноло-крезолформальдегидный	Феноло-крезоловая фракция—100
СФ-030	То же	Фенол+крезол—100

Технологический процесс получения твердого новолачного олигомера состоит из подготовки, загрузки и конденсации сырья, сушки олигомера и его слива, охлаждения и измельчения. Схема производства новолачного олигомера *периодическим методом* показана на рис. 61. Жидкое сырье (фенол, крезол, формалин) из хранилищ 11 центробежными насосами 10 подается в весовой мерник 1, конструкция которого может быть различна. На небольших заводах у варочных аппаратов устанавливают мерники для каждого вида сырья, на больших заводах применяют автоматический развес и разлив сырья по всем варочным аппаратам. Нужное количество каждого сырья через распределитель 2 и воронку распределителя 3 поступает в загрузочный бак 4, а из него — в варочный аппарат 7.

Варочный аппарат представляет вертикальный реактор (рис. 62), изготовленный из легированной стали, биметалла или никеля; иногда применяют луженую медь. Реактор снабжен якорной и рамочной мешалкой с числом оборотов 30—50 в минуту и паровой рубашкой. На реакторе имеется два смотровых окна (одно

для освещения, другое для наблюдения за реакционной смесью), штуцера для отвода пара в холодильник, для взятия проб, для вакуумметра, манометра, измерителя температуры, предохранительного клапана и воздушника. Для предотвращения налипания и последующего пригорания полимера на стенках реактора, на лопастях мешалки устанавливают специальные скребки из прутьев.

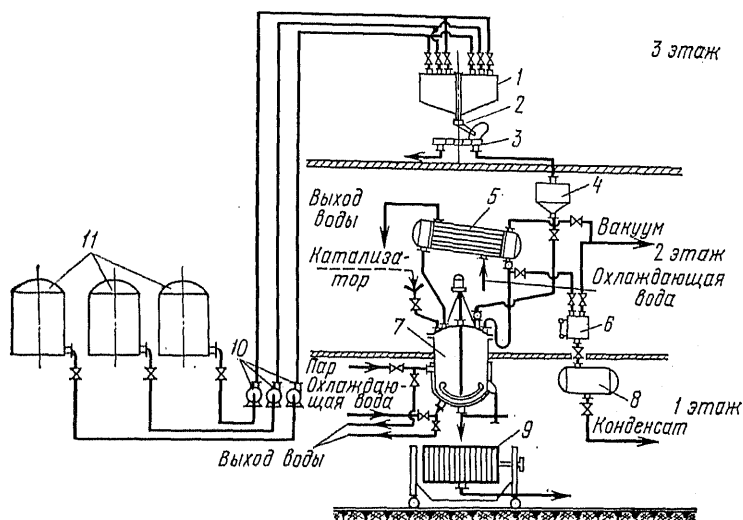


Рис. 61. Схема производства новолачных феноло-формальдегидных олигомеров периодическим методом.

жизни стали, которые снимают с внутренних стенок реактора слой налипающего полимера. Паровая рубашка реактора соединена с линией пара — для нагрева реакционной массы и с линией воды — для ее охлаждения. Каждый варочный аппарат имеет щит управления, на котором установлены дистанционный термометр, измеряющий и показывающий температуру массы в аппарате; манометр паровой рубашки; прибор для непрерывной записи температуры массы в аппарате; манометр, записывающий давление внутри аппарата; вентили для управления подачей пара и воды и для соединения аппарата с атмосферой и линией вакуума.

Варочный аппарат соединен с холодильником 5 (см. рис. 61). Конденсат из холодильника может быть направлен обратно в аппарат 7 или в приемную емкость, а из нее в сборник конденсата 8. Холодильник 5 и емкость 6 соединены с линией вакуума.

В качестве холодильника применяют поверхностные трубчатые конденсаторы, охлаждаемые водой. Они представляют собой систему стальных или медных трубок в стальных трубчатых решетках, вставленную в стальной кожух и закрытую с обоих концов стальными обечайками. Поверхность охлаждения должна состав-

лять 10—15 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> объема котла. Допустимое давление в трубках — 0,4 МПа, а предельная температура нагрева — 180°C.

В перемешанное сырье через отдельный штуцер аппарата добавляют катализатор (соляную кислоту с плотностью 1190 кг/м<sup>3</sup>) до достижения рН=1,6÷2,3. В зависимости от характера фенольного сырья и марки получаемого полимера рН должна находиться в пределах: для марок СФ-040 и СФ-010 рН=1,6÷1,9; для марки СФ-050—рН=1,9÷2,3; для марки СФ-030 — рН=1,7÷2,0.

Смесь нагревают до 55—65°C за 30—40 мин, а затем подачу пара прекращают ввиду того, что температура смеси повышается за счет теплоты реакции — при конденсации фенола с формальдегидом выделяется около 590 кДж/кг фенола. Холодильник 5 при этом включается для конденсации паров и слива жидкости обратно в аппарат 7. При достижении температуры в аппарате 98—100°C мешалку останавливают и в рубашку для охлаждения аппарата 7 подают воду с таким расчетом, чтобы смесь слабо кипела. Через 20 мин после начала кипения включают мешалку и вводят вторую порцию катализатора (0,056 мас. ч. HCl на 100 мас. ч. фенола). Затем через 25 мин в паровую рубашку аппарата 7 подают пар под давлением 0,1—0,15 МПа и кипение поддерживают еще 50 мин, после чего отбирают пробу для определения плотности смеси. Каждая марка полимера имеет определенную плотность. Так, марка СФ-040 должна иметь плотность 1170 кг/м<sup>3</sup>, а марка СФ-050—1175 кг/м<sup>3</sup>; марка СФ-030 — 1190 кг/м<sup>3</sup>,

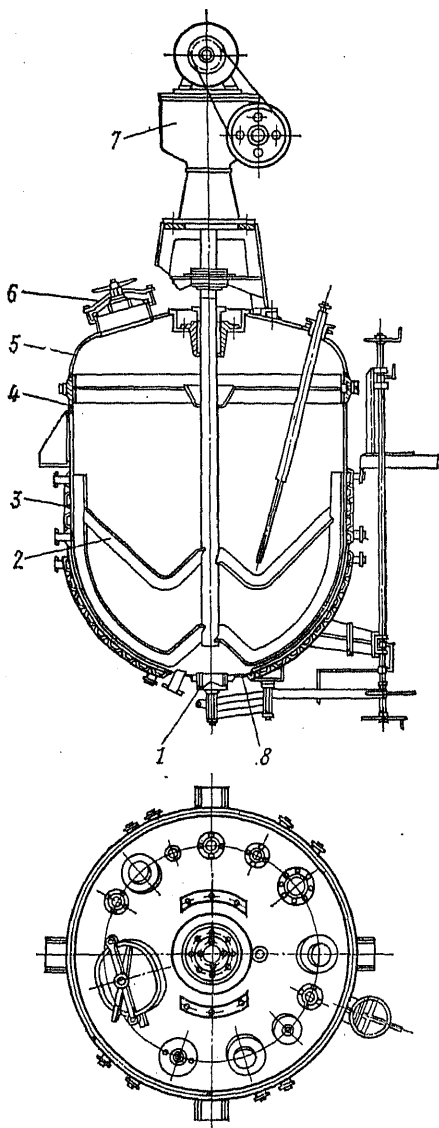


Рис. 62. Реактор для производства фенол-формальдегидных олигомеров:

1 — сливное устройство; 2 — мешалка; 3 — паровая рубашка; 4 — корпус; 5 — крышка; 6 — люк для загрузки реактора; 7 — планетарный привод; 8 — днище

марка СФ-010—1200 кг/м<sup>3</sup>. По достижении заданной плотности процесс поликонденсации заканчивают, прекращая подачу пара, а холодильник 5 переключают таким образом, чтобы конденсат поступал в приемную емкость 6, а из нее в сборник конденсата 8.

Контролировать процесс варки олигомера очень удобно по температурным кривым процесса. Запись температуры на протяжении всей варки облегчает управление процесса и позволяет путем сравнения со стандартной кривой установить, насколько точно выдержан технологический режим. Примерная температурная кривая варки и сушки олигомера представлена на рис. 66. Сушка олигомера заключается в удалении из него воды, формальдегида, летучих катализаторов и других побочных продуктов реакции и части непрореагировавшего фенола. Сушка начинается с постепенного создания остаточного давления 45—53 кПа и подачи пара в рубашку аппарата 7 (см. рис. 62). Во избежание переброса полимера в холодильник вакуум увеличивают постепенно.

В начале сушки вакуум уменьшается из-за значительного выделения паров; к концу процесса вакуум увеличивается до 91 кПа и выше. Температуру полимера постепенно повышают до 135—140°C. После удаления летучих производят выдержку при повышенной температуре — термообработку (см. рис. 63). Конец сушки и термообработки определяют по достижении необходимой температуры каплепадения олигомера (по Уббелодце), которая должна находиться в пределах от 95 до 105°C. В конце процесса сушки вводят, если это требуется, смазочные вещества, например олеиновую кислоту.

Слив новолачного олигомера из аппарата сравнительно небольшой емкости производят на противни или в вагоны-холодильники 9. Противни устанавливают под сливным штуцером аппарата один над другим. Все противни, кроме последнего, имеют в днище переливные трубки, поэтому при сливе олигомер заполняет все противни. Для крупных аппаратов олигомер целесообразно сливать на охлаждаемые барабаны или на ленточный транспортер.

Затвердевший новолачный олигомер поступает на дробилку или мельницу ударного действия для измельчения, после чего затоваривается в мешки. Выход олигомера по фенолу составляет 105—110%.

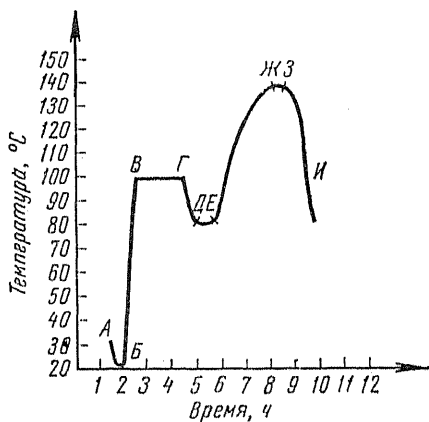


Рис. 63. Температурная кривая варки и сушки новолачного олигомера:

АВ — загрузка сырья и перемешивание с катализатором; ВВ — нагревание до кипения; ВГ — период кипения; ГД — охлаждение под вакуумом; ДЕ — сушка при постоянной температуре; ЕЖ — подъем температуры; ЖЗ — период максимальной температуры; ЗИ — выгрузка олигомера и осмотр реактора

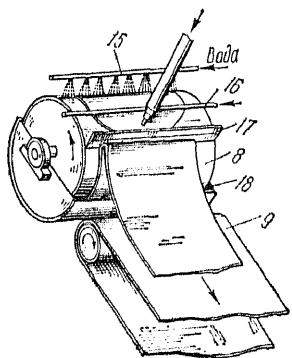
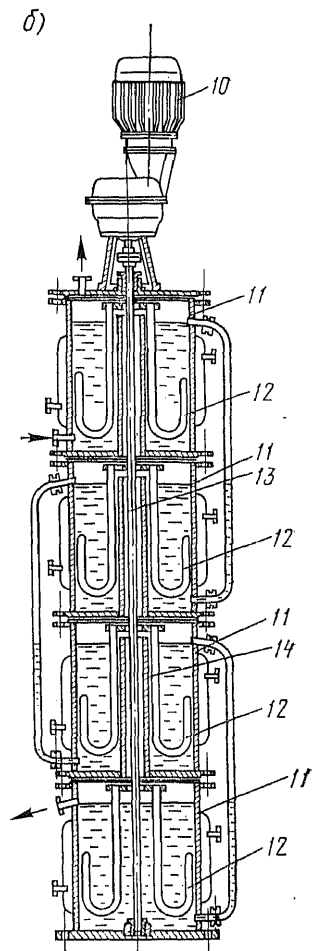
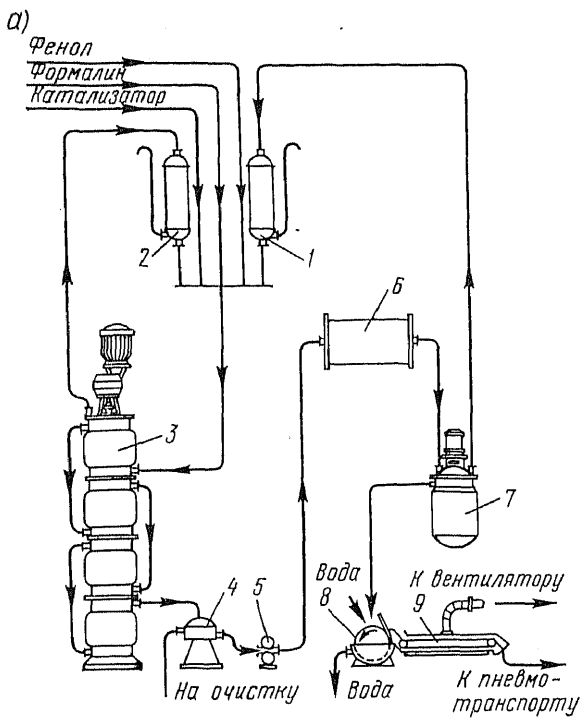


Рис. 64. Схема получения новолачных олигомеров непрерывным методом:  
а — схема процесса; б — многосекционная колонна; в — аппарат для охлаждения олигомера

При получении новолачного олигомера *непрерывным методом* (рис. 64) сырье непрерывно подают из емкостей хранилищ, дозируют по комбинированной схеме, которая включает дозирующие насосы и средства автоматического контроля и регулирования. В необходимых количествах сырье смешивается в четырехсекционной колонне 3 при нормальном давлении и температуре кипения реакционной массы, где происходит поликонденсация.

Колонна 3 (рис. 64, б) состоит из расположенных одна на другой секций 11. Мешалки 12 всех секций имеют общий вал 13 и приводятся в движение от двигателя 10. Вал мешалки свободно проходит из одной секции в другую через вваренные в днище каждой секции патрубки 14. Верхние концы их приподняты над уровнем реакционной массы. Паровые пространства всех секций колонны сообщаются между собой и соединены с общим обратным холодильником 2. Колонна представляет собой аппарат идеального смешения, в котором происходит быстрое и равномерное распределение в реакционной массе непрерывно поступающих веществ. При этом из реакционной зоны непрерывно выводится часть массы, равная количеству поступивших исходных веществ. В каждой секции процесс конденсации протекает ступенчато и состав реакционной смеси изменяется от секции к секции.

Образовавшийся при поликонденсации олигомер непрерывно отделяется от надсмольной воды с помощью сепаратора 4, которая направляется на очистку. Олигомер подается шестереночным насосом 5 в трубчатый сушильный аппарат 6, откуда вместе с парами летучих веществ (в основном фенолом) попадает в приемник 7, снабженный паровой рубашкой для поддержания олигомера в расплавленном состоянии и якорной мешалкой. В приемнике 7 происходит отделение паров летучих веществ и перемешивание различных партий олигомера с целью стандартизации его показателей. Пары летучих веществ поступают в холодильник 1, где конденсируются и возвращаются в виде дистиллята на операцию поликонденсации в качестве фенольного сырья.

Расплавленный олигомер непрерывно подается из приемника 7 на охлаждающий аппарат (рис. 64, в), представляющий собой частично погруженный в ванну с проточной водой барабан 8, внутрь которого также подается вода. Охлаждение происходит следующим образом. Расплавленный олигомер непрерывно поступает на вращающийся барабан сверху, попадает под обогреваемый паром ограничитель толщины слоя 16, с помощью которого распределяется по всей длине барабана ровным слоем. При вращении барабана слой олигомера попадает под струю воды из оросителя 15 и проходит через ванну с водой 18. Нож 17 срезает с барабана пластическую ленту олигомера, которая поступает на ленточный транспортер 9, заключенный в вентилируемый кожух, где происходит окончательное охлаждение олигомера.

Сходящая с транспортера лента олигомера ломается под действием собственной массы и при помощи пневмотранспорта измельченный олигомер направляют на дальнейшую переработку.

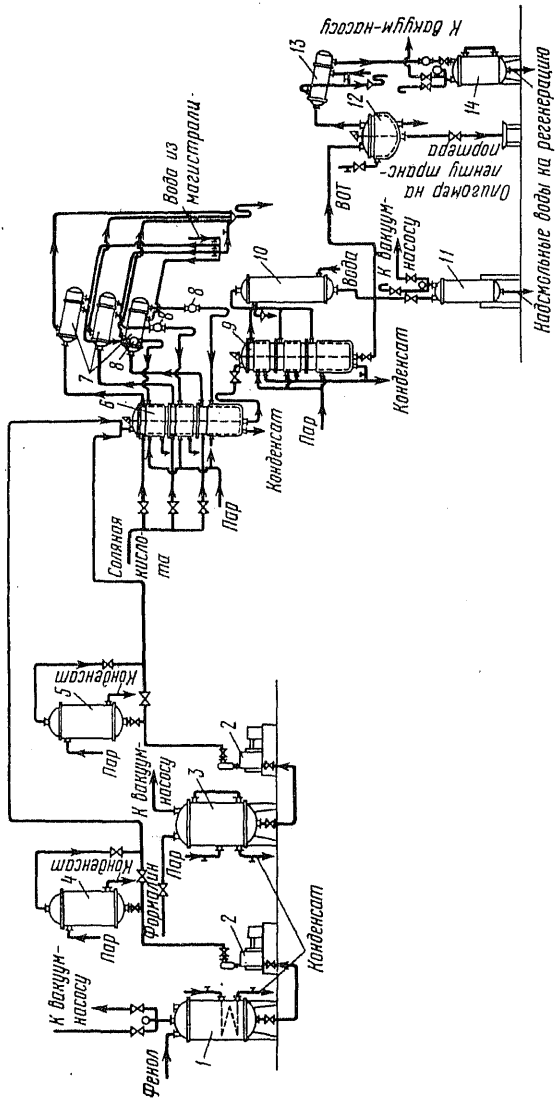


Рис. 65. Схема получения новолачных олигомеров непрерывным методом:

1 — хранилище фенола; 2 — дозирующие насосы; 3 — хранилище формалина; 4, 5 — теплообменники; 6 — реакционная колонна; 7 — обратные холодильники; 8 — смотровые фонари; 9 — сушильная колонка; 10, 13 — прямые холодильники; 11 — сборник конденсата; 12 — аппарат для термообработки; 14 — сборник надсмольных вод



Практическое применение получил также метод непрерывного получения новолачных олигомеров. Расплавленный фенол из хранилища 1 (рис. 65) подается дозировочным насосом 2 в теплообменник 5 и реактор 6. Реактор представляет трехцарговую колонну (рис. 69), в которой мешалка общая, а каждая из царг соединена с обратным холодильником. Формалин подается в реактор 6 (см. рис. 65) дозировочным насосом 2 через тот же теплообменник 5 или минуя его. Катализатор — соляная кислота, поступает параллельно во все царги реактора. Если катализатором служит щавелевая кислота, то ее можно подавать только в первую царгу.

Продукты реакции поликонденсации из реактора 6 поступают в сушильную колонну 9, которая по конструкции аналогична реактору 6, и высушиваются там. Все царги колонны 6 соединены с общим прямым холодильником 10, из которого конденсат стекает в сборник 11. Высушенный олигомер поступает на термообработку в аппарат 12, откуда сливается на охлаждающее устройство, аналогичное конструкции на рис. 64, в.

Феноло-фурфурольные олигомеры получают, проводя конденсацию под давлением. В варочный аппарат загружают сырье и катализатор, производят интенсивное перемешивание сжатым воздухом. Затем при герме-

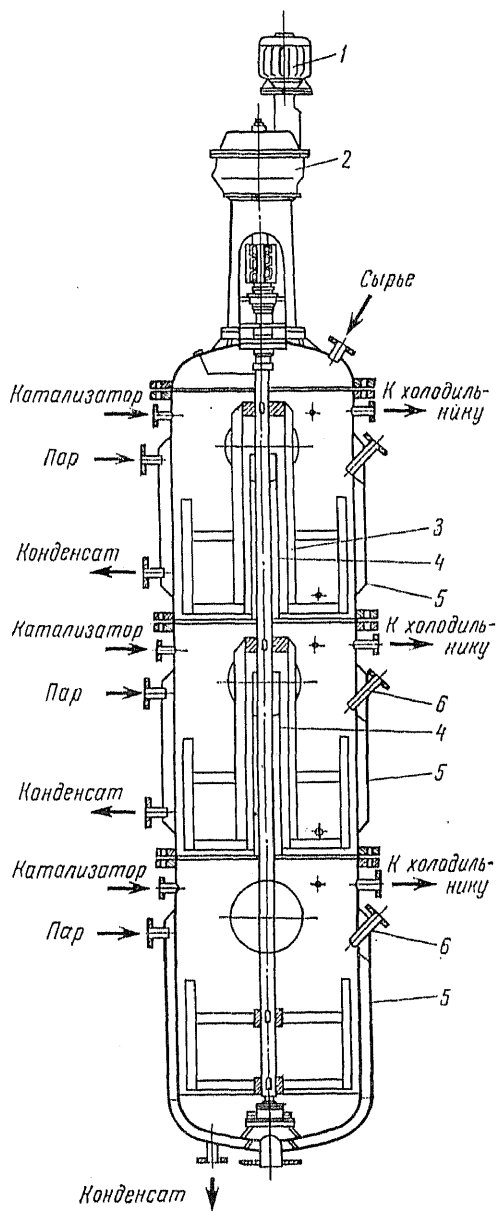


Рис. 66. Реактор для непрерывного получения новолачных олигомеров:

1 — электродвигатель; 2 — редуктор; 3 — якорная мешалка; 4 — стакан для перелива; 5 — паровые рубашки царг; 6 — гильзы для самозаписывающих термометров

тически закрытом аппарате включают мешалку и дают пар (0,5—0,6 МПа) в рубашку автоклава. Нагревание ведут до тех пор, пока давление в аппарате не достигнет 0,45—0,55 МПа, после чего пар включают. Дальнейший подъем температуры, а следовательно, и давления (до 1—1,2 МПа) происходит за счет тепла реакции. При давлении 1—1,2 МПа ( $t=170\div 185^\circ\text{C}$ ) реакцию продолжают 40—60 мин, после чего аппарат охлаждают и при давлении 0,1—0,15 МПа олигомер сливают в сушильный агрегат. Сушку производят в вакуум-сушильных агрегатах при постепенном подъеме температуры до 125—135°C. Процесс заканчивают при получении олигомера с температурой размягчения по Кремер—Сарнову 80—85°C.

**Получение резольных олигомеров.** Для получения резольных олигомеров применяют то же сырье, что и для новолачных, но катализаторами служат щелочи (едкий натр, гидроокись бария или аммония). В зависимости от назначения выпускают как твердые, так и жидкие эмульсионные олигомеры и фенолоспирты.

Твердые резольные феноло-формальдегидные олигомеры, используемые для производства строительных материалов, производят по рецептурам, указанным в табл. 13.

Таблица 13

Рецептуры твердых резольных полимеров

Марка полимера	Название полимера	Фенольное сырье, мас. ч.	Формальдегид, мас. ч.	Катализатор, мас. ч.
Резол-300	Феноло-формальдегидный	Фенол—100	30	Аммиак (25%-ный раствор)—6
СФ-340	Феноло-анилино-формальдегидный	Фенол—100 Анилин—55	51,8	Аммиак (25%-ный раствор)—6
СФ-342	Феноло-анилино-формальдегидный	Фенол—100 Анилин—50	36	Окись магния
СФ-312	Крезоло-формальдегидный	Трикрезол—100	30	Аммиак (25%-ный раствор)—5,5

Технологический процесс получения резольных олигомеров перодическим методом аналогичен рассмотренному выше процессу получения новолачных олигомеров, за исключением операций термобработки и сушки олигомера. Резольные олигомеры получают в варочном аппарате, который по конструкции аналогичен аппарату для производства новолачных олигомеров (см. рис. 62), но снабжен обычной паровой рубашкой, так как сушка резольных олигомеров осуществляется при более низком давлении пара. В реактор при температуре не выше 35—40°C загружают из мерников сначала фе-

польное сырье, которое тщательно перемешивают, а затем формалин и катализатор. Последний обычно вносят в один прием, так как экзотермичность реакции при получении резольных олигомеров ниже (около 335 кДж на 1 кг фенола), чем при получении новолачных.

Реакционную смесь в течение 15—20 мин нагревают до 60—65°C путем подачи пара в паровую рубашку аппарата под давлением 0,15 МПа при работающей мешалке и включенном обратном холодильнике. За счет тепла реакции смесь нагревают постепенно до 96—98°C; при этом пар в рубашку аппарата не подают. Для каждой марки олигомера характерно строго определенное время реакции поликонденсации, которое обычно составляет 25—60 мин. На практике конец поликонденсации обычно определяют по помутнению реакционной смеси. При проведении комплексной поликонденсации фенола, анилина и формальдегида экзотермическая реакция может начаться уже при введении катализатора; температура в аппарате может достигнуть 50—60°C. В этом случае пар в рубашку подают через 15—20 мин после интенсивного перемешивания и доводят температуру реакционной смеси до 95—98°C.

По окончании поликонденсации производят сушку, что является наиболее ответственной операцией ввиду возможности быстрого перехода олигомера в резольное состояние. Сушку ведут в возможно более глубоком вакууме с тем, чтобы снизить температуру олигомера в период интенсивного испарения. Вакуум создают постепенно во избежание вспенивания реакционной массы. Температура полимера должна повышаться равномерно и не более чем до 95—100°C. В начале сушки образуется много паров и температура снижается до 80°C. При этой температуре отгоняется основное количество воды. Затем температура кратковременно повышается до 90—100°C и после контроля процесса сушки олигомера по времени желатинизации олигомер сливается.

Во избежание преждевременной желатинизации слитый олигомер необходимо быстро охладить. Для этой цели применяют вагонно-холодильники — тележки, на которых расположены вертикальные полые металлические плиты толщиной около 35 мм. В одной полости плит заливают олигомер, а в соседние по шлангам — холодную воду из трубы. Плиты прижимают при помощи винтовых зажимов и рамы. Когда олигомер охладится и затвердевает, плиты разбирают и выгружают твердый полимер.

Для получения лаков резольный олигомер растворяют в этиловом спирте, который по окончании процесса сушки заливают непосредственно в варочный аппарат. Перед растворением прекращают пуск пара в рубашку аппарата, а холодильник при выключенном вакууме переключают на обратный. Растворение олигомера происходит при непрерывно работающей мешалке в течение 40—60 мин, после чего лак сливают в сборник 10 (см. рис. 61).

Условия резольной конденсации по сравнению с поволачной характеризуются большей гидрофильностью начальных продуктов конденсации, из-за которых нельзя с достаточной определенностью

наблюдать конец процесса и разделение слоев. Конденсация усложняется ввиду склонности олигомера к переходу в резольное состояние в процессе сушки. Все это определяет необходимость тщательного контроля процессов конденсации и в особенности сушки. Поэтому течение процесса контролируется по кривым, вычерчиваемым термографом или вакуум-графом, причем фактическая кривая должна строго соответствовать контрольной (рис. 67). Так же тщательно наблюдают за состоянием реакционной смеси в аппарате, температурой как в реакционной массе, так и в газовой среде аппарата, которые тем больше расходятся, чем меньше остается воды в олигомере. Особое значение приобретает контроль физических свойств олигомера, в особенности вязкости и времени желатинизации, которую в стадии сушки определяют систематически через каждые 10 мин.

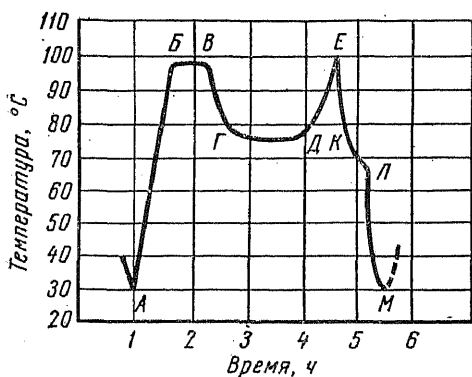


Рис. 67. Температурная кривая получения резольных олигомеров:

*АБ* — нагревание до кипения; *БВ* — период кипения; *ВГ* — переход на сушку под вакуумом; *ГД* — сушка при постоянной температуре; *ДЕ* — период конца сушки; *ЕК* — растворение; *КЛ* — выгрузка лака; *ЛМ* — осмотр реактора и начало новой загрузки

козиметра) и датчика температуры (полупроводникового термосопротивления, например, типа КМТ-4 в корпусе из красной меди). Этот узел устанавливают в аппарате и по специальной номограмме, имея данные вязкости олигомера и температуры в аппарате, определяют, какую вязкость будет иметь олигомер при 20°C.

Выход резольных олигомеров составляет 110—130% от массы фенолов (или от массы фенола и анилина).

**Водорастворимые и водно-эмульсионные резольные олигомеры** представляют собой вязкие первичные жидкие продукты поликонденсации фенола с формальдегидом, которые или полностью растворимы в воде, или образуют устойчивые эмульсии после отстаивания и отделения надсмольных вод или после частичного испарения воды. К водорастворимым олигомерам, применяемым в промышленности строительных материалов, относят фенолоспирты марок А, Б и В, олигомеры марок СФЖ-3012, СФЖ-303 и др. (ГОСТ 20907—75), к водно-эмульсионным — олигомеры марок СФЖ-323, СФЖ-3031, СФЖ-3032 (ГОСТ 20907—75), бакелит жидкий (ГОСТ 4559—78), олигомер ФРВ и т. д. Водорастворимые и водно-эмульсионные резольные олигомеры получают на основе фенола (100 мас. ч.) по рецептурам, приведенным в табл. 14.

Рецептуры водорастворимых и водноэмульсионных резольных олигомеров

Марка олигомера	Количество фенольного сырья, мас. ч.	Формалина, мас. ч.	Катализатор, мас. ч.
СФЖ-3012	Фенол —100	109,5	Едкий натр —1,0
Фенолоспирт	Фенол —100	73—75	Едкий натр —1,5
Бакелит жидкий	Фенол —100	100	Едкий натр —1,5
СФЖ-323	Фенол —100	100	Гидроокись бария—1,0

Производство эмульсионных олигомеров производится по схеме и на оборудовании, показанными на рис. 64 и 65. В реакционный аппарат загружают сырье и катализатор и после перемешивания смесь нагревают до 60—65°C. Затем подача пара в рубашку аппарата прекращается, а температура смеси за счет тепла реакции поднимается до 98—100°C. Кипение для марки «Бакелит жидкий» продолжается 20—35 мин; для марки СФЖ-323 — 30—45 мин; для марки СФЖ-3012 — 100 мин. Далее производится сушка полимера в вакууме 39 кПа при 70—80°C до достижения необходимой вязкости полимера (для марок СФЖ-323 и «Бакелит жидкий» — не менее 5 Па·с, а для СФЖ-3012 — 10 Па·с). После этого олигомер охлаждается до 40—45°C и сливается в отстойниках для отделения надсмольной воды.

Фенолоспирты получают при более низких температурах. Смесь сырья и катализатора нагревают до 40°C. При повышении температуры реакционной смеси до 50°C (за счет теплоты реакции) в рубашку аппарата подают холодную воду и в дальнейшем поликонденсацию ведут при 50—70°C. Продолжительность выдержки при этой температуре колеблется от 5 до 12 ч (в зависимости от температуры). Процесс контролируют по содержанию свободного фенола, количество которого в конце процесса должно быть 9—15%. Затем раствор фенолоспиртов охлаждают до 30°C и сливают в тару. Жидкие феноло-формальдегидные олигомеры могут изготавливаться непрерывным методом.

Технологический процесс производства жидких резолов непрерывным методом (рис. 68) заключается в следующем. Фенол, формалин и раствор щелочи в качестве катализатора подают в смесители 1. Из смесителей (после циркуляции) реакционная смесь через фильтр 2 поступает в напорную емкость 3, в которой поддерживается постоянный уровень за счет слива избытка смеси в смесители 1. Реакционная смесь через подогреватель 4 подается в первую секцию четырехсекционного реактора идеального смешения 5. Поликонденсацию проводят при температуре кипения смеси. Выходящие из реактора пары конденсируются в холодильнике 6 и возвращаются в первую секцию. Из четвертой секции продукт поликонденсации непрерывно поступает в центробежношнековую су-

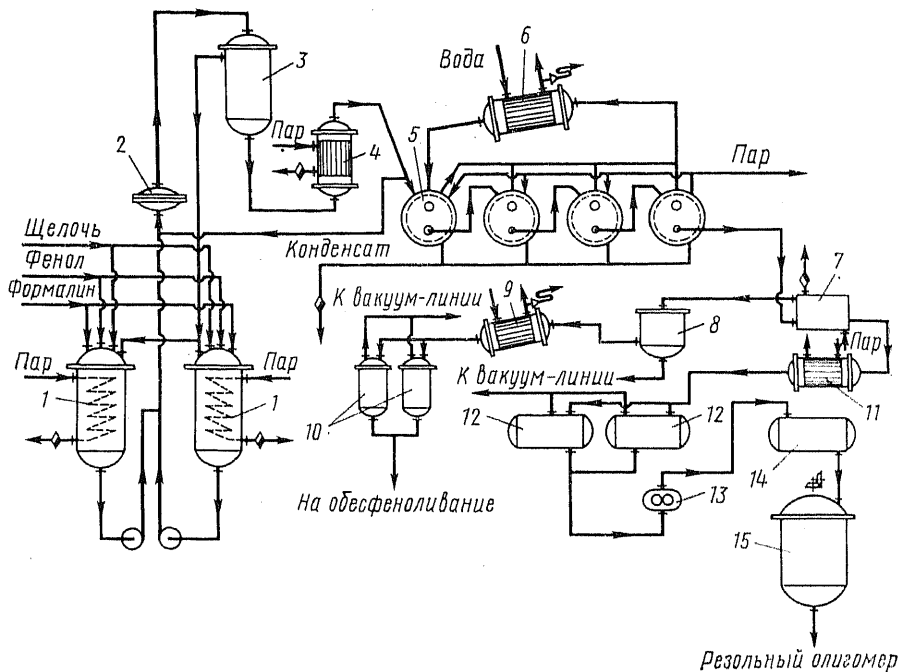
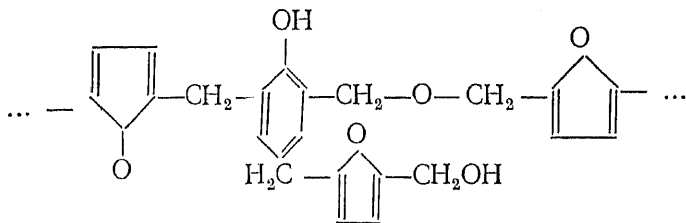


Рис. 68. Схема получения резольного феноло-формальдегидного олигомера непрерывным методом

шилку 7, в которой высушивается при 45—50°C. Конденсат из сушилки через ловушку 8 и холодильник 9 поступает в сборники 10, работающие поочередно. Высушенный олигомер через холодильник 11 подается в сборники 12, из которых насосом 13 перекачивается в емкость 14 и далее сливается в стандартизатор 15.

Резольные феноло-формальдегидные олигомеры при получении часто модифицируют различными мономерами. Так, для повышения адгезии к различным материалам, а также эластичности и светостойкости их совмещают с поливинилбутиралем. Для повышения термостойкости поликонденсацию фенола и формальдегида ведут совместно с фуриловым спиртом (см. гл. XXIV), которая протекает в присутствии малеинового ангидрида в качестве катализатора при температуре около 100°C с образованием линейных олигомеров следующего строения:



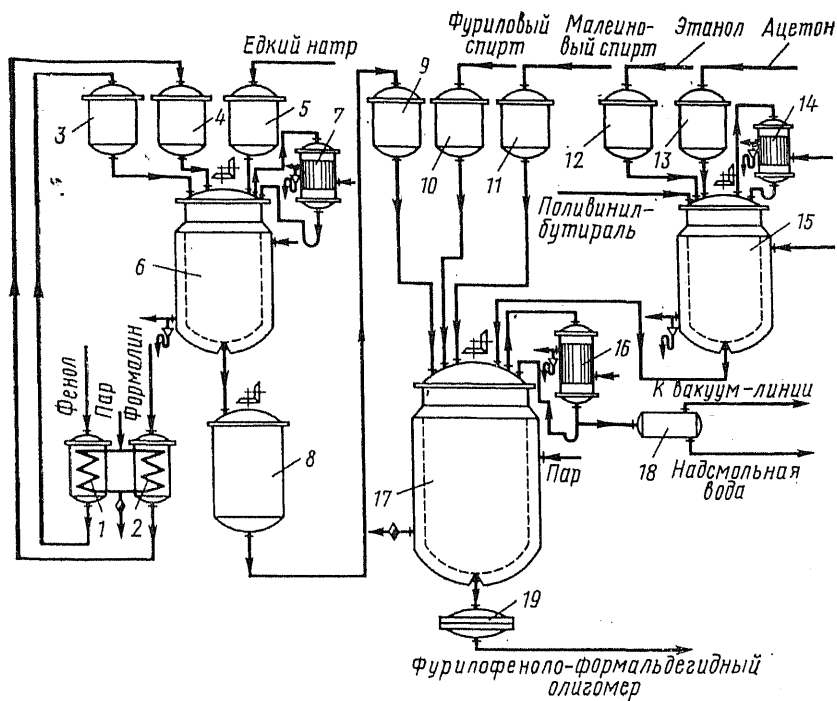


Рис. 69. Схема получения фурило-феноло-формальдегидного олигомера:  
 1 — хранилище фенола; 2 — хранилище формалина; 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13 — мерники;  
 6, 17 — реакторы; 7, 14, 16 — холодильники; 8 — сборник фенолоспиртов; 15 — аппарат для растворения; 18 — сборник надсольной воды; 19 — фильтр

Технологический процесс производства фурило-феноло-формальдегидного олигомера, модифицированного поливинилбутиралем, состоит из следующих основных операций: получение фенолоспиртов, растворение поливинилбутирала, получение фурило-формальдегидного олигомера, совмещение его с поливинилбутиралем, фильтрация и упаковка (рис. 69). Получение фенолоспиртов происходит аналогично процессу, описанному выше. Полученные и охлажденные до  $30^{\circ}\text{C}$  фенолоспирты с содержанием свободного формальдегида 2% поступают в сборник 8.

Растворение поливинилбутирала в смеси этилового спирта и ацетона (1:1) производят при перемешивании в аппарате 15, соединенном с холодильником 14, в который из мерников 13 и 12 подают растворители, а также поливинилбутираль. Температура процесса растворения около  $50^{\circ}\text{C}$ . Полученный 10%-ный раствор поливинилбутирала далее охлаждается.

Поликонденсация фурилового спирта с фенолоспиртами осуществляется в реакционном аппарате 17, соединенном с обратным холодильником 16 и снабженным рубашкой и мешалкой. Фуриловый спирт и фенолоспирты из мерников 9 и 10 подаются в аппарат, в

который при перемагнивании из мерника 11 добавляется мелко-мельный ангидрид.

Соотношение фуриловый спирт: фенолоспирты составляет 3; 1 (мол. ч.), что составляет фуриловый спирт — 100 мас. ч., фенолоспирты — 35 мас. ч. и катализатора — 1 мас. ч.

Нагревание реакционной смеси до 60°C производят путем подачи пара в рубанку аппарата; дальнейшее повышение температуры до 96—100°C происходит за счет экзотермической реакции поликонденсации. Процесс контролируется по вязкости образующегося олигомера. После отстоя из реакционной смеси удаляется надмолекулярная вода и олигомер подвергается сушке под вакуумом при 80°C. Затем готовый олигомер совмещается с поливинилбутиралем (при соотношении 1 : 1) при 60°C. Полученный продукт в виде раствора в спиртоацетоновой смеси (лак) фильтруется и унаковывается.

**Получение резорцино-формальдегидных олигомеров.** Наличие второй гидроксильной группы у резорцина увеличивает подвижность атомов водорода в бензольном кольце в *o*-, *n*- и *m*-положениях и, кроме того, делает вероятным образование кислородных эфирных мостиков между бензольными ядрами. Поэтому резорцины более энергично взаимодействуют с формальдегидом, чем фенол, и реакция может с достаточной скоростью протекать на холоду и без введения катализаторов. Их высокая реактивность делает более целесообразным применение твердых полимеров формальдегида — параформа.

Для получения резорцино-формальдегидного олигомера производят сплавление 55 мас. ч. резорцина и 8 мас. ч. параформа, предварительно смешанных в открытом реакторе при 60—70°C. Реакция протекает очень быстро и приводит к образованию плавкого и растворимого олигомера, который при дальнейшем нагревании с 10 мас. ч. параформа переходит в термореактивный полимер, а затем в резит.

Резорцино-формальдегидные олигомеры получают также при конденсации резорцина с техническим формалином. Так, 100 мас. ч. резорцина растворяют в 90 мас. ч. 40%-ного формалина и раствор (без катализатора) медленно нагревают при перемагнивании до 65—70°C. Температуру реакции поддерживают постоянным охлаждением в течение 1 ч, после чего олигомер высушивают.

**Получение феноло-лигниновых олигомеров.** Для получения феноло-лигниновых олигомеров на основе гидролизного лигнина применяют: фенол — 100 мас. ч., гидролизный лигнин — 80—140 мас. ч. (в пересчете на сухой), серную кислоту — 3—4 мас. ч. В варочный аппарат (см. рис. 62) загружают фенол,  $\frac{2}{3}$  количества серной кислоты и смесь при перемагнивании нагревают до 100—105°C. Затем вводят 25% лигнина небольшими порциями в течение нескольких минут и поднимают температуру в аппарате до 110—120°C. Через 30 мин загружают вторую порцию — 10% лигнина, а затем через каждые 15 мин загружают такие же порции, пока не будет загружен весь лигнин. Вводят остаток ( $\frac{1}{3}$ ) серной кислоты и реакцию продолжают при 110—120°C в течение 60—90 мин. Затем холо-



дильник переключают на обратный, температуру поднимают до 120—140°C и производят сушку полимера до тех пор, пока температура каплепадения не достигнет 120—130°C. По окончании сушки для нейтрализации олигомера вводят в аппарат водный раствор известня, а после испарения воды — 2,5% оленновой кислоты; олигомер перемешивают и сливают.

Феноло-лигнинный олигомер на основе щелочного лигнина готовят путем сплавления исходных компонентов: фенола — 100 мас. ч.; лигнина — 300 мас. ч.; уротропина — 12—15 мас. ч.

**Обесфеноливание надсмольных вод.** При производстве феноло-альдегидных олигомеров получают большое количество фенольных (надсмольных) вод, в которых в зависимости от рецептуры и технологического режима процесса содержится свободного фенола 2—3,5%, формальдегида — 3—4,5%, метанола 2—6%. Выход фенольных вод на 1 т новолачного олигомера — 600 кг, а резольного — 900 кг. Обесфеноливание производят тремя путями: 1) фенольные воды используют как феноло-формальдегидное сырье для получения низкокачественных полимеров (в основном фенелоспиртов), их конденсацию проводят с формальдегидом, доводя соотношение фенола: формальдегид до 1:2,5 в щелочной среде; 2) окислением фенола хлорной кислотой при 40—42°C и pH=8÷9 с образованием маленновой кислоты (HССООН)<sub>2</sub>; 3) биохимическим методом при помощи бактерий в биофильтрах или в аэротенках с активным илом и др. Следует отметить, что до настоящего времени обесфеноливание фенольных вод остается еще практически недостаточно решенной проблемой.

**Охрана труда.** Процесс получения феноло-альдегидных олигомеров не является особо пожароопасным, но все же связан с использованием значительного количества горючих жидкостей и твердых веществ. Наиболее опасным в пожарном отношении является формалин. Он имеет температуру вспышки 62°C. Кроме того, формальдегид легко полимеризуется и, отлагаясь в трубах в виде параформа, образует пробки, тем самым нарушая нормальный ход процесса. Параформ служит горючим веществом, легко воспламеняющимся даже от маломощного источника воспламенения. Температура вспышки параформа 70°C, воспламенения 98°C.

Добавка метилового спирта в формалин увеличивает его пожарную опасность. 37%-ный раствор формальдегида с добавкой метилового спирта (около 10%) является горючей жидкостью, имеет нижний температурный предел воспламенения 64°C, что соответствует объемной концентрации 7%, а верхний температурный предел воспламенения 80°C или 73% (по объему).

Процесс получения олигомеров характерен наличием промежуточных емкостей и мерников с фенолом, формалином, оленновой, серной, соляной кислотами и т. д. Емкости и мерники (кроме применяемых для фенола) не имеют систем обогрева, следовательно, внутри них концентрация паров всегда будет ниже нижнего предела воспламенения, однако дыхательные трубы указанных аппара-

тов по требованиям охраны труда необходимо выводить за пределы производственного помещения.

Наибольшая пожарная и санитарная опасности могут возникнуть при переполнении или повреждении корпуса промежуточных емкостей и мерников. При этом жидкость будет разливаться и испаряться, тем самым создавая концентрацию паров выше допустимой, а при контакте с достаточно мощным источником — загораться. Чтобы избежать переполнения, мерники необходимо оборудовать измерителями уровня, переливными трубами или автоматическими регуляторами. Во избежание коррозии мерники и трубопроводы для кислот выполняют из специальных сталей, а мерники и трубопроводы для формалина — из алюминия, который также тормозит процесс образования параформа.

Сопоставление температурного режима работы варочного аппарата (70—100°C) и температурных пределов воспламенения формалина (71—90°C) позволяет сделать вывод, что в начальный период, когда раствор еще не кипит, а обратный холодильник с вакуум-системой не включен, внутри аппарата будет взрывоопасная концентрация паров формалина. Чтобы избежать образования взрывоопасной смеси паров формалина в период разогрева аппарата и обеспечить нормальную его работу, нужно после загрузки сырья в первую очередь включить вакуум-эжектор, затем подать воду в холодильник и только после этого включить подачу водяного пара в рубашку обогрева варочного аппарата.

Аппараты должны быть оборудованы предохранительными клапанами, сообщающимися с атмосферой и вентилями для аварийной подачи воды в аппарат в случае резкого повышения температуры или давления в нем.

При производстве анилино-феноло-формальдегидных олигомеров необходимо принимать во внимание, что некоторые из них склонны в процессе слива к самовозгоранию, в связи с чем необходимо обеспечить соответствующие меры предосторожности, например сливать олигомер в специальные тушильники.

Для определения категории пожарной опасности производственного процесса следует учитывать, что все жидкости в мерниках и промежуточных емкостях нагреты значительно ниже их температуры вспышки и, если возможность кратковременного образования взрывной смеси в варочных аппаратах предотвращается системами автоматического регулирования и блокировки, помещению следует отнести к категории В, а по правилам устройства электроустановок — к классу П-1.

Во время технологического процесса воздух производственных цехов по производству феноло-альдегидных олигомеров может загрязняться выделениями токсичных паров и газов через неплотности в аппаратуре трубопроводов, во время взятия проб материалов и выгрузки полученного полимера из реакторов, во время аварий, ремонта оборудования и т. д. Согласно СН 245—71 установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ, применяемых в производстве феноло-альдегидных олигомеров, которыми явля-

ются: фенол ( $5 \text{ мг/м}^3$ ), формальдегид ( $1 \text{ мг/м}^3$ ), анилин ( $3 \text{ мг/м}^3$ ), аммиак ( $20 \text{ мг/м}^3$ ), хлористый водород ( $5 \text{ мг/м}^3$ ), аэрозоль серной кислоты ( $1 \text{ мг/м}^3$ ), фурфурол ( $10 \text{ мг/м}^3$ ) и т. д.

Обеспечение чистоты воздуха в производственных помещениях должно осуществляться при помощи 10—30-кратного воздухообмена, устройством системы аспирации и постоянным контролем за его чистотой. В настоящее время вводится автоматическое и дистанционное управление, благодаря чему рабочие-операторы большую часть времени проводят в помещении пультов управления, изолированных от производственных помещений.

#### 4. Свойства и применение феноло-альдегидных полимеров

Новолачные феноло-альдегидные олигомеры представляют собой смесь полимергомологов со значительной полимолекулярностью, т. е. с большим разбросом значений молекулярной массы отдельных фракций — от 200 до 1300, что соответствует содержанию от 2 до 12 фенольных остатков. Резольные олигомеры имеют молекулярную массу от 300 до 800.

Феноло-альдегидные олигомеры, как новолачные, так и резольные, представляют собой весьма разветвленные шарообразные глобулярные комплексы, что объясняется сильными дисперсионными силами притяжения, действующими между бензольными ядрами. При переходе в резит, т. е. при замене межмолекулярных сил притяжения валентными связями, образуется гигантский сферический комплекс шарообразной структуры.

Новолачные олигомеры в зависимости от условий получения различаются по фракционному составу, величине молекул и их разветвленности, а следовательно, по температуре плавления, содержанию свободного фенола, растворимости и вязкости растворов. Молярная масса новолачных олигомеров зависит от отношения формальдегид : фенол (рис. 70). Цвет их — от светлого до темно-коричневого зависит от чистоты сырья и вида применяемого катализатора: при применении соляной и серной кислот получаются темные олигомеры, а при применении органических (например, щавелевой) — светлые.

При нормальной температуре новолачные олигомеры — твердые хрупкие вещества плотностью около  $1200\text{—}1220 \text{ кг/м}^3$ ; они способны многократно плавиться и вновь затвердевать, хо-

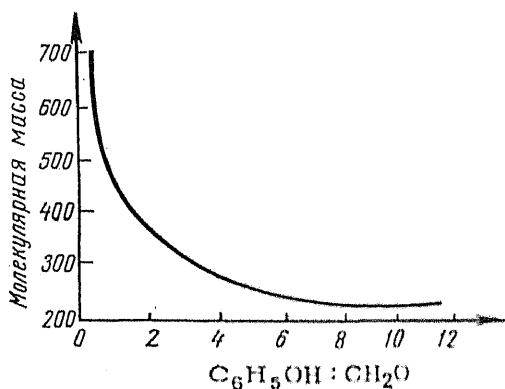


Рис. 70. Зависимость молекулярной массы новолачного олигомера от молярного отношения фенол : формальдегид

рошо растворяются в спирте и ацетоне. В неплавкое состояние при 180—200°C они переходят очень медленно, но при обработке формальдегидом или уротропином — быстро. Это объясняется наличием свободных реактивных центров в олигомере (в *o*- и *n*-положении к гидроксилу фенольного ядра). Отверждение этих олигомеров при помощи формальдегида или уротропина сопровождается образованием метиленовых и диметиленовых групп. Отверждение обычно производится при нагревании в присутствии 10—15% уротропина.

При применении в качестве катализаторов хлористого цинка, уксуснокислого цинка и некоторых окисей металлов можно получить новолачные полимеры регулярной структуры. Они отверждаются на 30—40% быстрее, чем обычные, и имеют более высокие прочностные показатели. Новолачные олигомеры, выпускаемые промышленностью и применяемые для производства строительных материалов, имеют следующие показатели:

Содержание бромлирующих веществ, не более, %	9
Вязкость 50%-ного спиртового раствора при 20°C, Па·с	0,07—0,16
Температура каплепадения по Уббелоде, °C	85—105
Время желатинизации при 150°C в присутствии 10% уротропина, с	40—400

Новолачные олигомеры находят меньшее применение в строительной технике, чем резольные, поскольку по теплостойкости, химической стойкости и ряду других свойств они значительно уступают резольным. Поэтому превращение новолачных олигомеров в резолы имеют очень большое практическое значение. Это превращение осуществляется путем введения отвердителя — главным образом уротропина. Применяется также способ обработки жидких новолачных олигомеров 30—40%-ным раствором формальдегидов.

Взаимодействие новолачных олигомеров с уротропином или формальдегидом, приводящее к образованию резита, происходит с высокой скоростью в процессе термообработки при 160—180°C. При этом скорость отверждения тем выше, чем ниже содержание свободного фенола в олигомере.

Новолачные олигомеры с уротропином отверждаются гораздо быстрее, чем резольные. Поэтому новолачкам отдают предпочтение в тех случаях, когда высокая скорость отверждения не мешает переработке, а обуславливает высокую производительность труда. Достоинством новолачных олигомеров является простота технологических процессов их производства. Однако резольные олигомеры в условиях переработки способны более длительное время находиться в вязкотекучем состоянии по сравнению с новолачными, что обеспечивает формирование толстостенных, крупногабаритных изделий и композиций с низкой текучестью.

Новолачные олигомеры марок СФ-010, СФ-030, СФ-040 и др. (ГОСТ 8694—75) используют в качестве связующего при производстве пресс-порошков, из которых методами прессования или экструзии изготовляют различные строительные детали в виде

различной арматуры, труб, плиток и т. д. Марку СФ-121 используют для получения пенопластов. Новолачные олигомеры используют также для приготовления лаков (СФ-150, СФ-160, СФ-170 и др.).

Резолы имеют окраску от светло-желтых до красноватых в зависимости от применяемого катализатора: при применении аммиачной воды и органических аминов — желтые; едких щелочей — красноватые; гидроокиси бария — светло-желтые. Плотность твердых резольных олигомеров составляет 1250—1270 кг/м<sup>3</sup>.

В отличие от новолачных резольные олигомеры содержат большое количество свободного фенола, что приводит к снижению их температуры плавления. В зависимости от метода получения и типа сырья свойства резольных олигомеров различаются более сильно, чем новолачных. Показатели резольных олигомеров, выпускаемых промышленностью и применяемых для производства строительных материалов, приведены в табл. 15 и 16.

Таблица 15

Основные свойства твердых резольных олигомеров

Наименование	СФ-340	СФ-342	СФ-312	Резол-300
Содержание бромлирующих веществ не более, %	9	10	12	4
Время желатинизации при 150°C, с	60—120 (при 180°C)	70—125	60—120	300—400
Температура каплепадения по Уббелоде, не ниже, °C	90—110	80—125	80—110	—
Влажность по Дину и Старку, не более, %	1,5	3	2	3
Вязкость 50%-ного раствора, Па·с	0,1—0,25	—	—	1

Твердые резольные полимеры применяют в качестве связующего при производстве пресс-порошков и фаолита, из которых изготавливается различная арматура, трубы, листы, плитки и другие изделия. Их спиртовые растворы применяют для производства бумо-, тексто- и древеснослоистых пластиков, а также стеклотекстолитов и СВАМа (стекловолоконного анизотропного материала). При отверждении эти полимеры обладают более высокими диэлектрическими показателями, водостойкостью и химической стойкостью, чем новолачные полимеры, отвержденные уротропином.

Основные свойства твердых резольных полимеров:

Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	1250—1380
Теплостойкость по Мартенсу, °C	70—150
Температурный коэффициент линейного расширения, 1°C	(1,5·10 <sup>-5</sup> —9)10 <sup>-5</sup>
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	10—20
Предел прочности при изгибе, МПа	50—100

Свойства жидких резольных олигомеров, выпускаемых промышленностью в виде водорастворимых и вододисперсионных олигомеров, бакелита жидкого, бакелитовых лаков, фенолоспиртов, приведены в табл. 16.

Таблица 16

Основные свойства жидких резольных олигомеров

Наименование	Лаки бакелитовые	Бакелит жидкий	ФРВ	СФЖ-305	СФЖ-323	СФЖ-3012	Фенолоспирты
Сухой остаток, %	50—70	50—55	75—80	Не менее 60	Не менее 55	Не менее 40	50±2
Содержание свободного фенола и крезола (в пересчете на фенол), не более, %	9—12	8—16	11	7,0	7,0	6	2—9
Время желатинизации при 150°С, с	50—120	60—240	—	—	—	—	—
Влажность по Дину и Старку, не более, %	9,0	5—20	—	—	—	—	—
Вязкость при 20°С, Па·с	0,6—50	0,5—3	10,0	1,0—1,6	5—9	0,4—1,5	—
Смешиваемость с водой, не менее	—	—	—	—	1:0,7	—	1:3—1:15
Гарантийный срок хранения при + 20°С, мес.	1	1—3	3	3	3—6	3	2—3

Жидкие резольные олигомеры получили очень широкое применение для производства строительных материалов. В общем можно отметить, что они применяются для изготовления следующих видов строительных материалов и изделий: бумо-, древо- и текстолокнистых пластиков; стеклопластиков, древесностружечных и древесноволокнистых плит, изделий из минеральной или стеклянной ваты, пенопластов и сотопластов, плиток для полов, труб и различной арматуры холодного и горячего отверждения, для склеивания строительных конструкций и т. д. Они входят в состав гидроизоляционных и герметизирующих материалов, лаков.

Фурило-феноло-формальдегидные олигомеры применяют для нанесения антикоррозионных покрытий на металлы, для склеивания металлов и других материалов, а также для приготовления химических и термостойких мастик, используемых для облицовки стен и полов производственных помещений. Их отверждение может происходить как путем полимеризации за счет неопределенных связей

фуранового кольца, так и путем поликонденсации за счет функциональных групп.

Резорцино-формальдегидные олигомеры в отвержденном состоянии обладают большей теплостойкостью и твердостью, чем феноло-альдегидные полимеры. Благодаря большой реактивности и способности переходить на холоде в резит, на их основе изготавливают водные дисперсии, замазки и клеи, отвердевающие без нагревания и в нейтральной среде. Резорциновые клеи отличаются хорошей адгезией и теплостойкостью. На основе резорциновых олигомеров изготавливают также пресс-материалы для производства изделий крупных габаритов, отверждаемых при низком давлении и на холоду. Для производства строительных материалов применяют несколько марок резорцино-формальдегидных олигомеров, например ФР-12, используемый для изготовления клея холодного отверждения для склеивания строительных конструкций.

Феноло-лигнинные олигомеры по своим свойствам близки к новолачным. Они характеризуются следующими показателями: содержание свободного фенола 12—16%; скорость желатинизации при 150°C с 10% уротропина — 50—60 с, температура каплепадения 120—140°C. Физико-химические свойства изделий на их основе почти не уступают изделиям на основе новолачных феноло-формальдегидных полимеров. Но феноло-лигнинные олигомеры имеют большую вязкость в расплавленном состоянии. Важным преимуществом является их низкая стоимость. Применяют их там же, где и новолачные.

Следует отметить, что феноло-альдегидные олигомеры токсичны. При их переработке могут выделяться фенол, ксиленол, крезол, анилин, формальдегид, аммиак, которые являются токсичными веществами. Пыль феноло-формальдегидных олигомеров вызывает катары дыхательных путей и астмы. Поэтому ПДК пыли олигомеров в воздухе рабочей зоны производственных помещений должно составлять 6 мг/м<sup>3</sup>.

Работу с феноло-альдегидными олигомерами следует проводить в помещениях с эффективным воздухообменом. Рабочие места должны быть оборудованы местными отсасывающими устройствами, обеспечивающими минимальное содержание паров и газа. Работать с ними можно только в спецодежде, установленной для каждого рабочего места.

#### ГЛАВА XIV

### АМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Из amino-формальдегидных полимеров наиболее важными в промышленном отношении являются мочевино- и меламино-формальдегидные полимеры. Впервые продукты взаимодействия мочевины и формальдегида были получены в 1884 г. Однако только в 1920 г., когда был разработан способ промышленного синтеза мочевины из аммиака и углекислого газа, появились сообщения о про-

мышленном выпуске мочевино-формальдегидных олигомеров. Производство меламина-формальдегидных олигомеров также связано с освоением промышленного выпуска меламина (1939).

В настоящее время производство amino-формальдегидных олигомеров неуклонно развивается, так как источники сырья для их производства более обширны, чем для феноло-альдегидных олигомеров. Эти олигомеры применяют для изготовления целого ряда строительных материалов и изделий. В технике находят также применение и другие виды amino-формальдегидных полимеров, получаемых при взаимодействии формальдегида с анилином, тиомочевинной, а также с бензол- и толуолсульфамидами. В настоящее время ведутся исследования полимеров, полученных на основе дициандиамида, гуанидина и алкилзамещенных мочевины.

Технологические процессы получения и переработки, области применения и основные физико-механические свойства amino-формальдегидных полимеров имеют много общего с феноло-формальдегидными полимерами.

## 1. Сырье

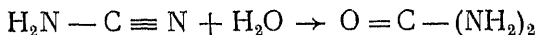
Для производства мочевино-формальдегидных олигомеров в качестве сырья применяют мочевины и формальдегид в виде его водного раствора — формалина.

Мочевина в чистом виде представляет собой бесцветные длинные призматические кристаллы плотностью  $1335 \text{ кг/м}^3$ . Она является диамидом угольной кислоты (карбамидом)  $\text{O}=\text{C}-(\text{NH}_2)_2$  и содержит 46,65% азота; ее молекулярная масса 60,05.

Мочевину получают в основном путем взаимодействия аммиака с углекислым газом и последующим разложением полученных карбаматов аммония на мочевины и воду

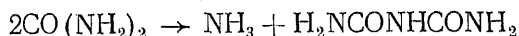


или реакцией гидратации цианамиды



Техническая мочевина (ГОСТ 2081—75) содержит не менее 42,6% азота и не более 0,9% биурета.

Мочевина хорошо растворима в воде, метиловом и этиловом спиртах, жидком аммиаке, мало растворима в эфире и бензоле. Водные растворы мочевины имеют нейтральную реакцию, но с кислотами она образует нестойкие солеобразные соединения. Ее температура плавления  $132-135^\circ\text{C}$ . До этой температуры мочевина достаточно устойчива, но при дальнейшем нагревании начинает разлагаться, выделяя аммиак и образуя биурет:

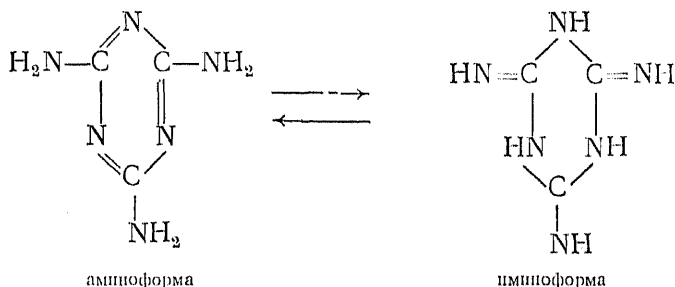


В разбавленных растворах кислот, щелочей или просто в воде мочевина менее устойчива и начинает разлагаться при нагревании свыше  $50^\circ\text{C}$  на аммиак и углекислый газ.



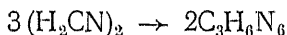
Мочевина — трудногорючее вещество, температура вспышки 182°C, воспламенения 233°C, а самовоспламенения 640°C. Пыль мочевины практически не взрывоопасна.

Для получения меламина-формальдегидных или мочевино-меламина-формальдегидных полимеров применяют меламина (2, 4-б-триамино-1,3,5-триазин), строение которого может быть в виде двух таутомерных форм, причем основной является аминформа:

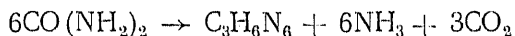


Меламина представляет собой бесцветные кристаллы плотностью 1571 кг/м<sup>3</sup>. Он плавится при температуре 354°C с отщеплением NH<sub>3</sub> и образованием мелама и мелена.

В промышленности меламина получают из дициандиамида при температуре 180—500°C и давлении 4—20 МПа



или из мочевины при 300—350°C и давлении 10—40 МПа



Меламина трудно растворяется в воде (менее 0,5% при 20°C и около 4% при 90°C), гликоле и глицерине, в большинстве органических растворителей не растворяется. Лучшими растворителями для него являются этаноламины и эфиры этиленгликоля.

Меламина трудногорючее вещество, но его пыль в воздухе при концентрации более 0,252 кг/м<sup>3</sup> взрывается.

## 2. Закономерности поликонденсации аминформальдегидных полимеров

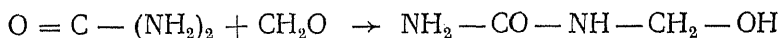
Амино-формальдегидные полимеры получают в результате реакции поликонденсации мочевины или меламина с формальдегидом в определенных, строго контролируемых условиях. Механизм реакции поликонденсации, а также химическое строение промежуточных и конечных продуктов менее изучены, чем поликонденсация фенола и формальдегида. Это объясняется тем, что изучение мочевино-формальдегидных и в особенности меламина-формальдегидных полимеров было начато значительно позже, чем феноло-формальдегидных. Кроме того, процесс получения аминформальдегидных

полимеров является более сложным и приводит уже на первых стадиях поликонденсации к образованию желатинизирующихся, нерастворимых продуктов.

При поликонденсации мочевины с формальдегидом в зависимости от pH среды, соотношения компонентов и температуры реакции образуются различные продукты: 1) кристаллические водорастворимые вещества; 2) нерастворимые аморфные, выпадающие из растворов в виде порошка или геля; 3) полимерные растворимые вещества.

В нейтральной или слабощелочной среде (pH=7÷8) реакция на первой стадии протекает с образованием кристаллических моноили диметилломочевины в зависимости от соотношения компонентов:

1) при соотношении мочевины к формальдегиду 1 : 1 и температуре 20—75°C образуется монометилломочевина



2) при соотношении 1 : 2 и температуре 20—35°C образуется диметилломочевина

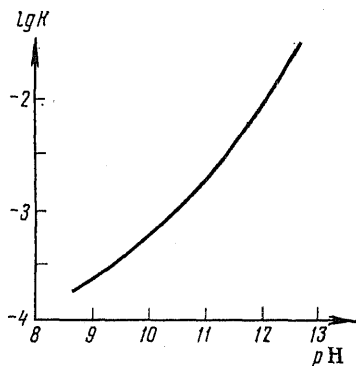
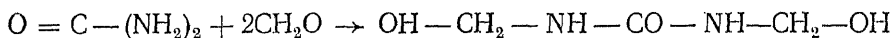


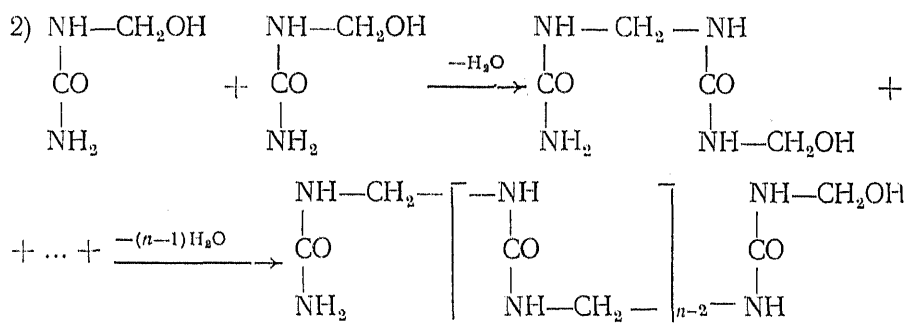
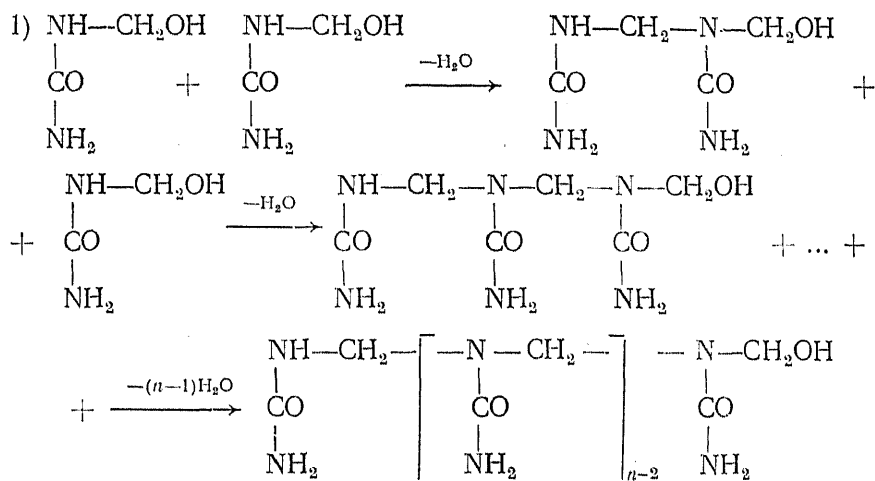
Рис. 71. Зависимость скорости образования монометилломочевины из мочевины и формальдегида в сильно разбавленных растворах от pH среды (при 25°C)

Реакция образования монометилломочевины протекает очень быстро и требует энергии активации 4,86 кДж/моль. Скорость образования монометилломочевины зависит от pH среды: с повышением pH скорость образования резко увеличивается (рис. 71). Монометилломочевина представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде и метаноле.

Образование диметилломочевины происходит в две стадии: сначала из мочевины и формальдегида образуется монометилломочевина, а затем более медленно к ней присоединяется еще молекула формальдегида. Общая скорость реакции образования диметилломочевины меньше скорости реакции образования

монометилломочевины. Энергия активации при образовании диметилломочевины составляет 6,0 кДж/моль. Диметилломочевина хорошо растворяется в воде, теплом метаноле и этаноле.

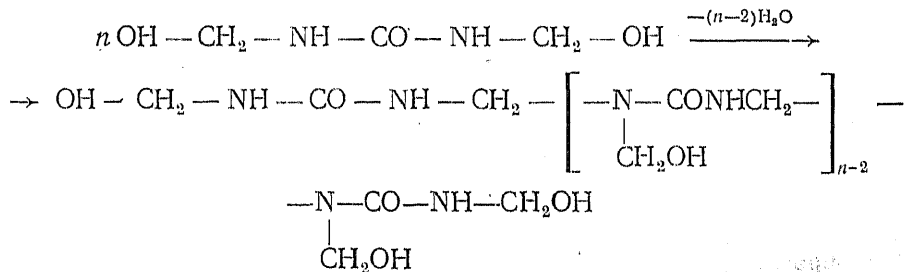
При взаимодействии молекул монометилломочевины между собой получают полиметиленмочевины. Процесс протекает ступенчато по следующим схемам:



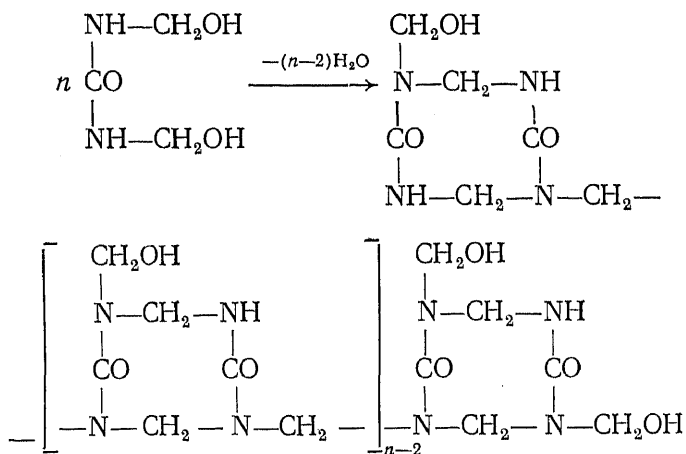
Образующиеся продукты являются растворимыми и неспособными самопроизвольно переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

При взаимодействии молекул метилोलмочевины могут образовываться как линейные, так и циклические полимеры.

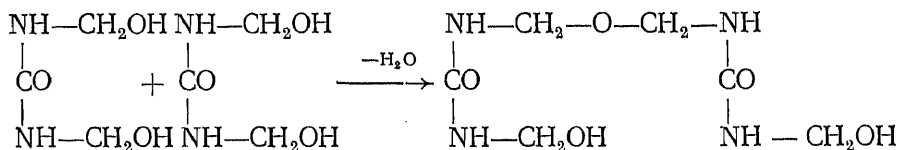
Линейные полимеры образуются по схеме



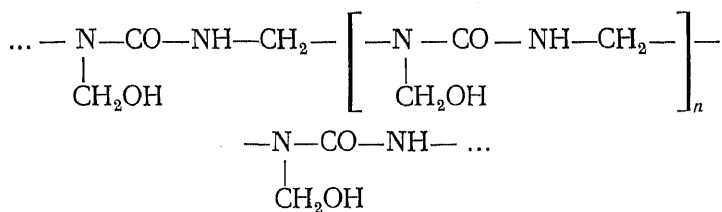
Образование циклических полимеров протекает следующим образом:



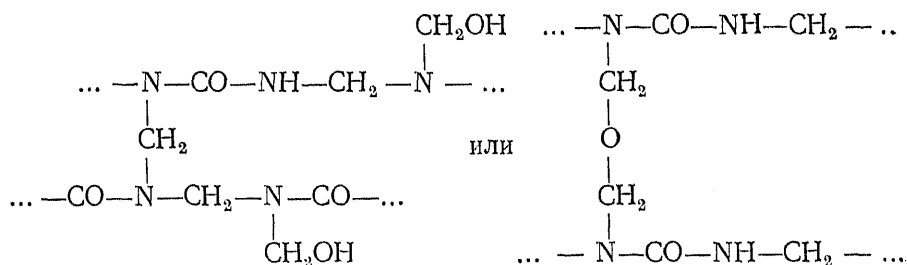
Простые эфирные связи при конденсации метилольных производных мочевины не возникают. Они образуются лишь при повышенных температурах или в присутствии водоотнимающих средств



При взаимодействии мочевины с формальдегидом в нейтральной или слабокислой среде (pH=5—7) происходит образование полимерных гидрофильных продуктов, которые после обезвоживания переходят в неплавкое стеклообразное состояние. Первоначальные продукты конденсации, очевидно, имеют линейное строение



Образование пространственной структуры может происходить в результате взаимодействия метилольных групп и атомов водорода иминогрупп NH с образованием метиленовых мостиков или путем образования между метилольными группами соседних макромолекул эфирных связей



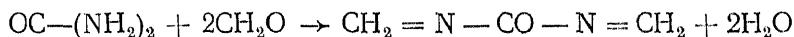
При этом происходит выделение воды и формальдегида.

В сильноокислой среде ( $\text{pH} \leq 3$ ) конденсация мочевины с формальдегидом в зависимости от исходного соотношения компонентов протекает с образованием моно- и диметиленмочевины:

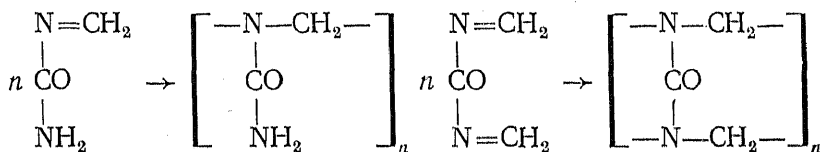
1) при соотношении 1 : 1



2) при соотношении 1 : 2



Метиленмочевины представляют собой аморфные несплавкие и труднорастворимые вещества. Образование полимеров из них в сильноокислой среде происходит с большим трудом, чем из моно- и диметилолмочевин в нейтральной и слабоокислой среде. Образование полимеров из метиленмочевин осуществляется по схемам

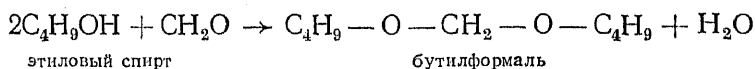


В сильнощелочной среде ( $\text{pH} = 11 \div 13$ ) конденсация мочевины с формальдегидом даже в разбавленных водных растворах приводит к образованию монометилолмочевины. Но этот процесс не доходит до конца, так как реакция имеет обратимый характер. Избыток формальдегида сдвигает равновесие в сторону увеличения выхода монометилолмочевины.

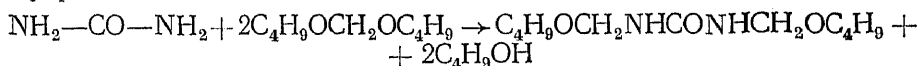
Из рассмотренных схем поликонденсации мочевины и формальдегида видно, что процесс получения мочевино-формальдегидных олигомеров наиболее целесообразно проводить в слабощелочной, нейтральной или слабоокислой среде с тщательным контролем pH среды в течение всей реакции.

Мочевино-формальдегидные олигомеры, полученные при конденсации мочевины и формальдегида в водной среде, не растворяются в спиртах и маслах. Получить спирторастворимые мочевино-формальдегидные олигомеры можно путем их модификации, которая заключается в этерификации метиловых производных спиртами (бутиловым, гексиловым, октиловым и др.).

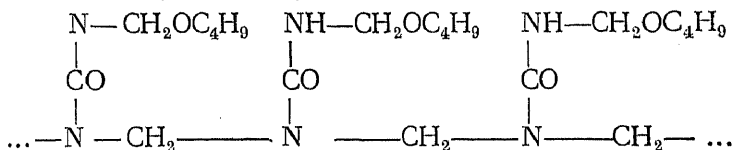
Формальдегид, взаимодействуя со спиртами (например, бутиловым), образует формали соответствующего спирта



Бутилформаль, реагируя с мочевиной, образует дибутиловый эфир диметилломочевины

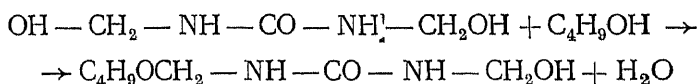


В дальнейшем молекулы дибутилового эфира диметилломочевины реагируют друг с другом с образованием этерифицированных мочевино-формальдегидных олигомеров, имеющих линейное строение. При этом отщепляется по одной молекуле бутанола на каждую молекулу диметилломочевины. Строение этого олигомера можно представить следующим образом:

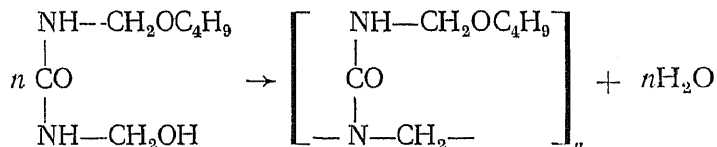


Отверждение таких олигомеров связано с отщеплением части молекул спирта и образованием трехмерных продуктов через метиленовые связи.

Бутиловый эфир диметилломочевины может получиться при взаимодействии диметилломочевины с бутиловым спиртом



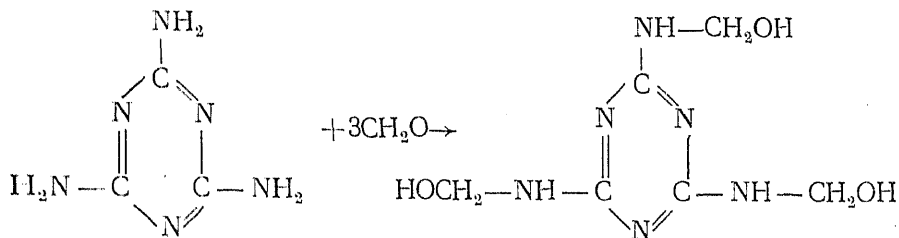
Взаимодействие молекул бутилового эфира между собой приводит к образованию полимера с отщеплением молекулы воды на каждую молекулу эфира



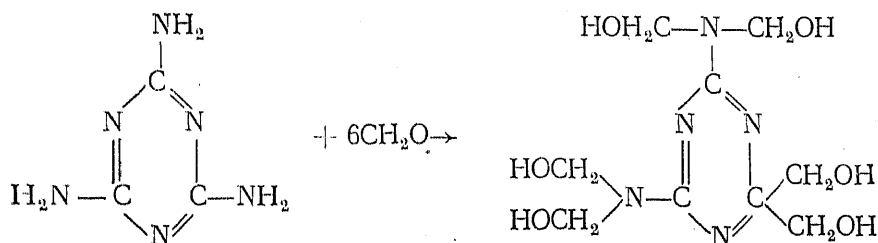
Меламино-формальдегидные олигомеры получают при взаимодействии меламина с формальдегидом. На первой стадии реакции образуются метилольные производные меламина, содержащие 1—6 молей формальдегида на 1 моль меламина. Присоединение формальдегида к меламину идет с заметной скоростью уже при 40°C. Дальнейшее повышение температуры не только увеличивает общую скорость реакции, но и количество формальдегида, присоединившегося к меламину.

При низких температурах обычно присоединяются 3 моля фор-

мальдегида к 1 молю меламина с образованием триметилломеламна:

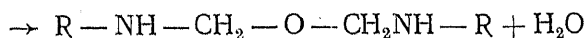
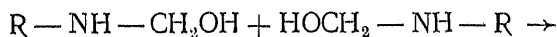
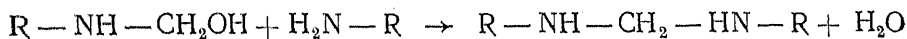
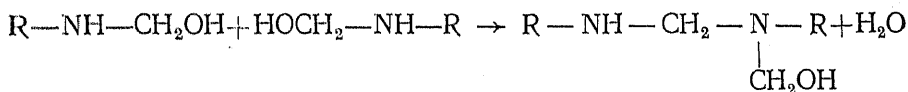


При повышении температуры до 80°C и избытке формальдегида (12 молей) образуется гексаметилломеламин

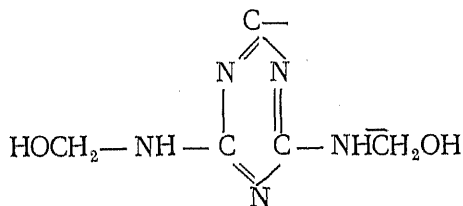


Реакция взаимодействия меламина с формальдегидом обычно происходит в нейтральной или слабощелочной среде (pH=7÷8). Получаемые продукты в виде метилольных производных меламина хорошо растворимы в горячей воде, но при охлаждении кристаллизуются и быстро осаждаются.

Меламино-формальдегидные олигомеры образуются при дальнейшем взаимодействии метилольных производных меламина друг с другом и с меламином в кислой среде. При этом образуются метиленовые и частично эфирные мостики между метилольными производными меламина



где R —



Вследствие наличия трех реакционных центров у меламина получаемые олигомеры имеют разветвленное строение. Число эфирных мостиков начинает возрастать при температуре свыше 130°C, но выше 150°C вследствие выделения формальдегида они превращаются в метиленовые:



### 3. Получение amino-формальдегидных олигомеров

Условия получения amino-формальдегидных олигомеров очень разнообразны. Часто их получение и отверждение совмещается в одну технологическую схему с производством строительных материалов и изделий (мипоры, слоистых пластиков, изделий из пресс-материалов и т. д.). Поликонденсацию мочевины или меламина с формальдегидом можно проводить вместе с наполнителями (производство пресс-порошков и т. д.).

В данном курсе будет рассмотрено получение только amino-формальдегидных олигомеров.

Мочевинно-формальдегидные олигомеры в промышленности получают в виде конденсационных растворов, раствора олигомера и сухого олигомера. Выпускаются также и этерифицированные олигомеры, способные растворяться в спиртах.

Конденсационные растворы представляют собой растворы в воде смесей моно- и диметилмочевины. Они получают путем взаимодействия мочевины с формальдегидом в соотношении 1: (1,4—2) в слабощелочной среде (pH=7÷8) при температуре 15—40°C.

Конденсационные растворы готовятся в реакторе, снабженном якорной мешалкой облегченного типа и рубашкой для обогрева (рис. 72). Применяют также реакторы с мешалками рамного типа или пропеллерными. Обогрев реактора производится, как правило, водой, реже — паром. Реактор может быть снабжен обратным холодильником, рассчитанным на малую упругость паров в реакторе и нагрев реакционной смеси до 40°C. Реакторы изготовляют из алюминия, стали 10 эмалированной или стали 1X18H9T. Молярные соотношения мочевины к формальдегиду берут обычно 1: (1,5—1,6). Примерный состав

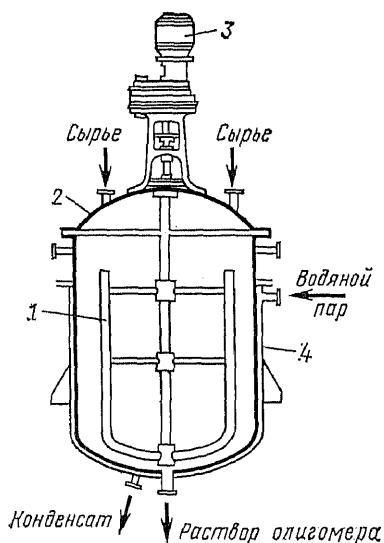


Рис. 72. Реактор для получения мочевино-формальдегидных олигомеров:

1 — мешалка; 2 — реактор; 3 — электродвигатель; 4 — рубашка для обогрева



реакционной смеси следующий (мас. ч.): мочеви́на — 100, формали́н (37%-ный) — 200—225, уротропин — 5,9, щавелевая кислота — 0,5—1.

Технологическая схема получения мочевино-формальдегидного конденсационного раствора показана на рис. 73. Формалин из заводского хранилища центробежным насосом подают в цеховой на-

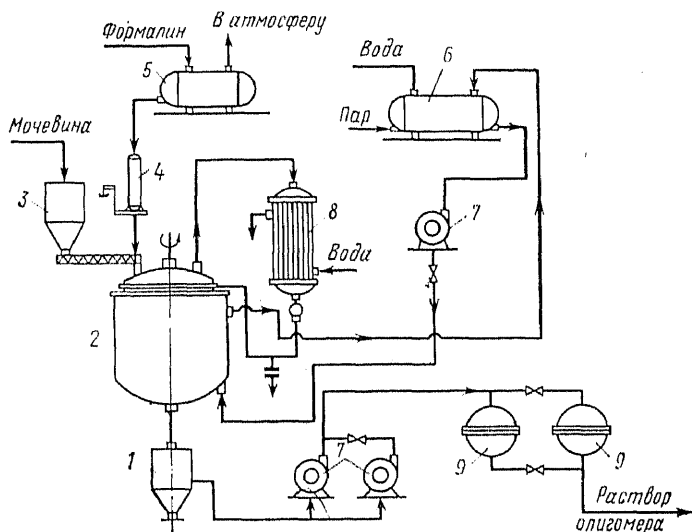


Рис. 73. Схема получения мочевино-формальдегидных конденсационных растворов и растворов олигомеров:

1 — отстойник; 2 — реактор; 3 — весовой бункер; 4 — весовой мерник; 5 — напорный бак; 6 — теплообменник; 7 — насосы; 8 — обратный холодильник; 9 — фильтр

порный бак 5, откуда он самотеком поступает в весовой мерник 4, а затем в реактор 2.

Качество формалина оказывает большое влияние на качество конденсационного раствора, а следовательно, и на качество пресс-порошков или других видов материалов, изготовленных на его основе. Содержащиеся в формалине полимерные продукты реагируют с мочевиной медленнее, чем гидратированный формальдегид. Избыточное содержание железа в формалине приводит к заметному снижению скорости отверждения приготовленных на основе конденсационного раствора пресс-порошков и появлению кремового оттенка в изделиях белого цвета. Повышенная кислотность формалина приводит к более резкому снижению рН конденсационного раствора при его нагревании, что ведет к преждевременному отверждению мочевино-формальдегидного олигомера, в результате этого пресс-порошки обладают пониженной текучестью и плохо спрессовываются в монолитную массу.

В реакторе 2 формалин, имеющий  $\text{pH} = 2,8 \div 3,5$ , подогревается

до 30—35°C путем подачи горячей воды из теплообменника с насосом 7 в рубашку обогрева реактора. Затем постепенно при перемешивании приливается водный раствор уротропина. Последний является нейтрализующим агентом для муравьиной кислоты, содержащейся в формалине. При взаимодействии уротропина и муравьиной кислоты образуется неустойчивая соль, которая при нагревании разлагается с выделением муравьиной кислоты. Таким образом, уротропин является регулятором кислотности, причем освобождение муравьиной кислоты катализатором конденсации метилмочевины происходит постепенно с повышением температуры. Через 15—20 мин перемешивания отбирают пробу для определения pH среды; среда должна стать почти нейтральной или слабощелочной ( $\text{pH}=7\div 8$ ). Затем загружают мочевину из весового бикера 3 небольшими порциями в течение 30—50 мин при непрерывном перемешивании и подогревании раствора до 30—35°C (растворение мочевины сопровождается охлаждением раствора).

Когда мочевина полностью растворится, вводят 10—15% водного раствора щавелевой кислоты, которая играет роль катализатора отверждения мочевино-формальдегидного олигомера при изготовлении изделий (например, из пресс-порошков).

Конденсация ведется при включенном обратном холодильнике 8 в течение 60—90 мин, считая с момента ввода уротропина, при 25—30°C. Температуру необходимо тщательно контролировать, так как при 40—45°C может начаться экзотермическая реакция с резким

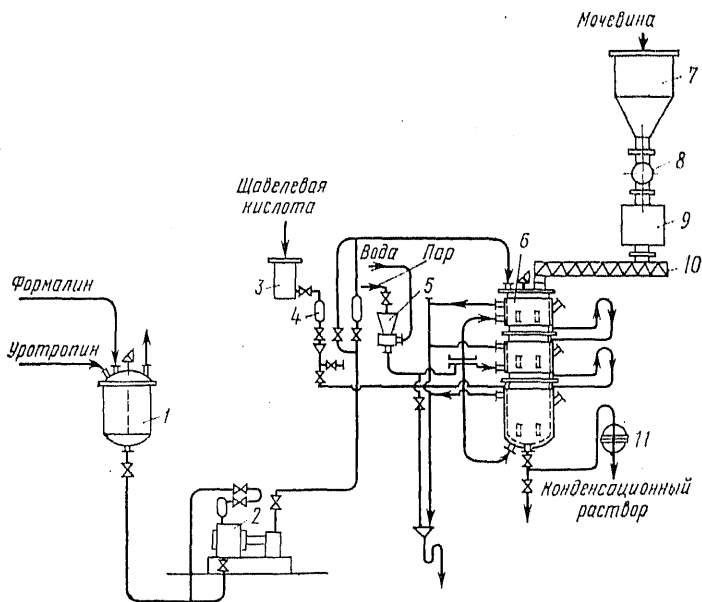


Рис. 74. Схема получения мочевино-формальдегидных олигомеров непрерывным методом

снижением рН, в результате чего будут образовываться твердые неплавкие продукты, которые весьма нежелательны. Реакцию прерывают при содержании в реакционной среде 4—12% свободного формальдегида (в зависимости от области применения или дальнейшего способа переработки конденсационного раствора). В конце конденсации рН среды должна быть 6,8—7,4 (по мере протекания конденсации рН снижается). Таким образом, контроль процесса сводится главным образом к определению рН среды, реже — к определению содержания формальдегида.

По достижении необходимых свойств конденсационный раствор спускают через нижний штуцер реактора для фильтрования через нутч-фильтр 9. Иногда производится отстаивание раствора в отстойнике 1 перед фильтрованием.

Конденсационные растворы получают также и непрерывным методом (рис. 74). Для этого из мерника 1 с помощью дозирочного насоса 2 формалин, нейтрализованный уротропином, подают в колонну — реактор 6 непрерывного действия. Реактор состоит из трех царг, снабженных рубашками для нагревания. Мочевина поступает одновременно с формалином в верхнюю часть реактора из бункера 7 через шлюзовый затвор 8, питатель 9 и шпек 10. Водный раствор щавелевой кислоты из сборника 3 через дозатор 4 подают в третью царгу реактора. Царги обогреваются водой, нагретой в шпекторе 5 острым паром. Конденсационный раствор из реактора 6 подается в нутч-фильтр 11 для фильтрования.

Отфильтрованный конденсационный раствор передается на дальнейшую переработку (например, на пропитку наполнителя при получении пресс-порошков). Конденсационный раствор не должен храниться 3—5 ч во избежание желатинизации и выпадения кристаллических продуктов реакции. Конденсационные растворы меламина-формальдегидных олигомеров получают при взаимодействии меламина (1 моль) с формальдегидом (2 моля). Процесс ведется в нейтральной, слабокислой или слабощелочной среде при 70—75°C в течение 25—30 мин по схеме, аналогичной выше описанной.

Вследствие сравнительно высокой стоимости меламина часто часть его заменяют мочевиной, например, по рецептуре (в мас. ч.): мелиамин — 126, мочевина — 60, формалин (30%-ный) — 350. Технологический процесс остается тот же.

Растворы мочевино-формальдегидных олигомеров получают как в результате реакции поликонденсации мочевины с формальдегидом, так и при нагревании или обезвоживании метилольных производных мочевины в присутствии конденсирующих веществ: кислот и оснований, солей кислого или щелочного характера ( $MgCO_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $NH_4HSO_4$  и т. д.), аминов и диамидов, амидов кислот. Последним способом пользуются при получении изделий из мочевино-формальдегидных олигомеров на основе конденсационных растворов.

В настоящее время при получении раствора мочевино-формальдегидного олигомера процесс поликонденсации мочевины с формальдегидом проводят чаще при 60—100°C в нейтральной или сла-

бощелочной среде с тем расчетом, чтобы из метилольных производных мочевины получить линейные молекулы, которые содержат свободные метилольные группы, способные к дальнейшим реакциям.

При конденсации мочевины с предварительно нейтрализованным формалином наблюдается постепенное увеличение концентрации водородных ионов даже в щелочной среде. Это происходит из-за постепенного расхода мочевины, окисления формальдегида до муравьиной кислоты и протекания реакции Канниццаро. В конце реакции среда может оказаться кислой, что вызовет преждевременное отверждение мочевино-формальдегидного олигомера даже при низких температурах. Для предотвращения этого при изготовлении вводят стабилизаторы — буферные вещества (уксуснокислый натрий и аммоний, щавелевокислый калий и др.), действие которых прекращается при наличии катализаторов отверждения.

Растворы мочевино-формальдегидных олигомеров получают перидическими или непрерывными методами. Рассмотрим несколько примеров получения растворов мочевино-формальдегидных олигомеров, применяемых для изготовления строительных материалов и изделий.

Применяемый для изготовления слоистых пластиков раствор мочевино-формальдегидного олигомера готовят по технологической схеме, аналогичной приготовлению конденсационных растворов (см. рис. 76). Формалин (37 %-ный) — 165 мас. ч., нейтрализованный углекислым магнием — 0,3 мас. ч., и мочевины — 75 мас. ч. после загрузки в реактор и перемешивания нагревают до 70°C и выдерживают при этой температуре в течение 50—60 мин. Через 20 мин после достижения температуры 70°C вводят катализатор, отверждающий на стадии прессования мочевино-формальдегидный олигомер. В качестве катализатора могут применяться дихлоргидрин глицерина или моноурейд фталевой кислоты.

В тех случаях, когда отсутствует возможность получения моноурейда фталевой кислоты с близлежащих химических предприятий, его готовят обычно одновременно с производством мочевино-формальдегидного олигомера.

Процесс получения моноурейда фталевой кислоты состоит из сплавления фталевого ангидрида (17,3 мас. ч.) с мочевиной (7 мас. ч.) при температуре 100—105°C в двухлопастном смесителе, снабженном рубашкой для обогрева паром и охлаждения водой, с последующим измельчением в ножевых дробилках или мельницах для улучшения растворимости в формалине или растворе мочевино-формальдегидного полимера.

Моноурейд фталевой кислоты  $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CO—C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  — представляет собой кристаллический порошок белого цвета или розового цвета со следующими свойствами: содержание влаги — не более 1%; зольность — не выше 0,2%; кислотность — 6—9%; содержание нерастворимых веществ в 0,25 N растворе — не свыше 0,2%. После окончания реакции раствор олигомера охлаждают, а затем в реактор вводят аммиачную воду для придания ста-

бильности раствору и связывания непрореагировавшего формальдегида. Для получения водостойких связующих для слоистых пластиков часть мочевины (35—50%) заменяют меламинам. В этом случае нейтрализацию формалина производят уротропином.

Наиболее часто в промышленности для изготовления бумослоистых пластиков применяют водный раствор мочевино-меламиноформальдегидного олигомера марки ММ-54у. Его готовят по следующей рецептуре (в % по массе): формальдегид — 39,59; мочевина — 38,8; меламин — 13,96; уротропин — 5,54; моноурейд фталевой кислоты — 1,06; *n*-толуолсульфамид — 0,52; вода аммиачная 25%-ной концентрации — 0,53.

Процесс получения ММ-54у осуществляют по технологической схеме, рассмотренной выше. В реактор при температуре 15—20°C загружают (последовательно): формалин, уротропин, мочевину и меламин. Подачу последующего компонента производят после перемешивания предыдущего в течение 10 мин. Поликонденсация происходит при 70°C в течение 40—60 мин, а затем вводят моноурейд фталевой кислоты и через 10—13 мин *n*-толуолсульфамид. Через 10—15 мин выдержки при 70° раствор охлаждается до 60°C и в него вводится аммиачная вода, раствор перемешивается 10—15 мин и охлаждается до 20—25°C в течение 45—60 мин. После проверки рН и смешиваемости с водой в соотношении 1 : 1 полученный раствор ММ-54у из реактора выливают.

Раствор мочевино-формальдегидного олигомера, применяемый для производства мипоры, готовят (рис. 75) по рецептуре: молярное соотношение мочевины и формальдегида — 1 : 1,7—1 : 1,8, глицерин — более 20% от массы мочевины. Мочевину, поступающую в цех в бумажных мешках 1, засыпают в бункер 2, откуда подают на измельчение в дробилку 3. Из дробилки ее с помощью ленточного элеватора 4 или пневмотранспортом через промежуточный бункер 5 с помощью шнека 6 подают в реактор 7, аналогичный выше описанному (см. рис. 72). Предварительно в реактор из мерника 8 заливают 30%-ный формалин, нейтрализованный 10%-ным раствором едкого натра. Подача мочевины в реактор осуществляется постепенно при непрерывном перемешивании. Одновременно вводят глицерин из мерника 9. После растворения мочевины содержимое реактора доводят до кипения путем подачи пара в рубашку реактора. Затем в реактор подают 10%-ный раствор муравьиной кислоты до получения рН=4,5—5,5. Конденсацию продолжают до образования раствора мочевино-формальдегидного олигомера вязкостью 0,25—0,30 Па·с, а затем его нейтрализуют 10%-ным водным раствором щелочи до рН=6,8÷7,0 и охлаждают до 25—30°C. Далее раствор разбавляют водой и подают далее на вспенивание.

Применяемые для изготовления клеев растворы мочевино-формальдегидных олигомеров готовят по различным рецептурам (табл. 17).

Изготовление каждого вида раствора производят по определенному режиму периодическим или непрерывным методами. Так,

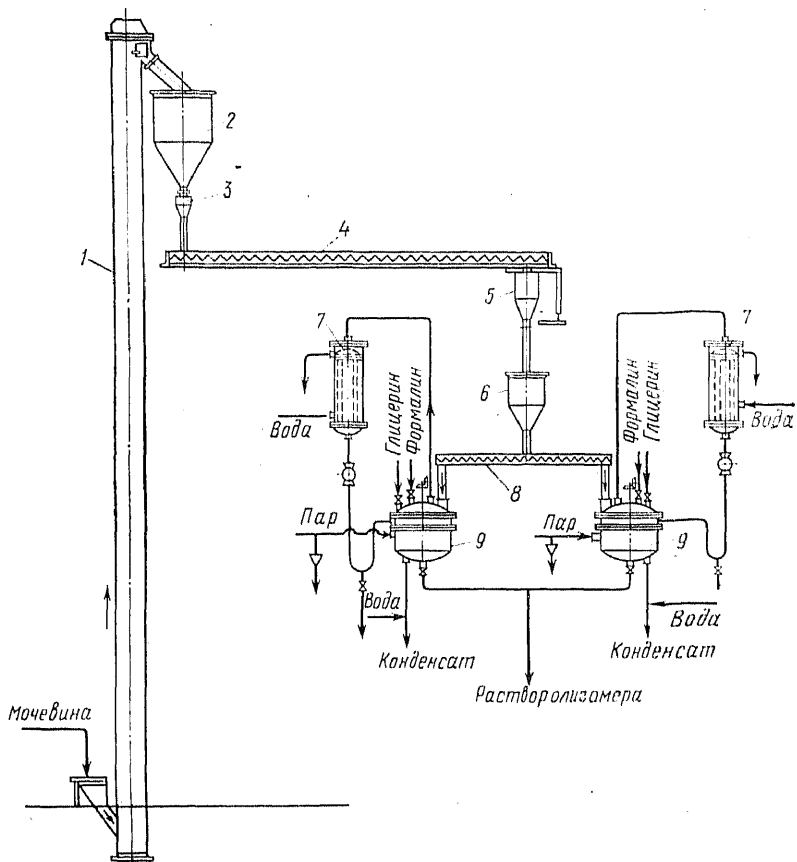


Рис. 75. Схема получения раствора мочевино-формальдегидного олигомера для мипоры

Таблица 17

Рецептуры для изготовления растворов мочевино-формальдегидных и мочевино-меламино-формальдегидных олигомеров, применяемых для изготовления клеев (мас. ч.)

Компоненты	МФС-1	МФ-17	М-4	ММС	ММПК	М-70
Мочевина	100	100	100	100	100	100
Меламин	—	—	—	66	50	—
Формалин (40%-ный)	200	270	216	322	275	266
Едкий натр (40%-ный)	1,0—1,75	—	—	—	—	0,2—0,7
Уротропин	—	—	7,5	—	11,25	—
Диэтиленгликоль	—	50	—	—	—	—
Аммиак (25%-ный водный раствор)	—	11,5	—	—	—	—
Хлорид цинка	—	—	1,75	—	—	—

раствор мочевино-формальдегидного полимера, применяемый для изготовления весьма распространенного клея МФ-17, получается при следующем режиме поликонденсации.

При периодическом методе получения технологическая схема остается аналогичной схеме на рис. 73. Формалин вводят в реактор 4, нейтрализуют раствором едкого натра до  $\text{pH}=4,6\div 5,2$ . Из дозирочного бункера загружают мочевины и после ее растворения смесь нагревают до кипения. Конденсация продолжается около 1 ч, после чего продукт конденсации охлаждают до  $25\text{--}30^\circ\text{C}$  и нейтрализуют аммиачной водой до  $\text{pH}=7\div 8$ . Затем производят сушку раствора при температуре  $50\text{--}70^\circ\text{C}$  в вакууме ( $13\text{--}23$  кПа) до достижения коэффициента рефракции  $1,476\text{--}1,515$ . Затем в реактор вводят диэтиленгликоль и смесь нагревают до  $92\text{--}98^\circ\text{C}$  в течение 30 мин при перемешивании, после чего готовый раствор полимера охлаждают до  $25\text{--}30^\circ\text{C}$ , фильтруют и сливают в тару.

При получении МФ-17 непрерывным методом конденсация осуществляется по схеме, приведенной на рис. 74. Конденсация в реакторе 3 проводится при  $98\text{--}100^\circ\text{C}$ . Конденсационный раствор переводят в выпарной аппарат, в котором происходит сушка раствора при  $90\text{--}95^\circ\text{C}$  и давлении  $39\text{--}48$  кПа до содержания 70% сухого остатка.

**Твердые мочевино-формальдегидные олигомеры** получают из растворов этих олигомеров следующими методами: 1) охлаждением раствора до осаждения олигомера, который после фильтрации сушится в тонком слое; 2) отгонкой воды под вакуумом до получения вязкого сиропа, твердеющего при охлаждении, с последующим его измельчением; 3) сушкой в распыленном состоянии, например в распылительной сушилке непрерывного действия. Последний метод получил наиболее широкое применение и заключается в следующем: раствор олигомера, поступающий на диск сушилки, распыляется в камере навстречу току воздуха; сушка в распылительной камере производится воздухом, нагретым топочными газами до  $250^\circ\text{C}$ ; в токе воздуха вода испаряется, а сухой олигомер оседает на дно камеры и выводится из нее с помощью шнека или пневмотранспортера.

Этерифицированные мочевино-формальдегидные олигомеры могут быть получены одно- или двухступенчатыми методами. Одноступенчатый метод заключается в конденсации мочевины с большим избытком формальдегида в кислой среде в присутствии спирта (чаще всего бутилового). Например, для получения олигомера марки К-411-02 в формалин добавляют бутиловый спирт, и смесь нагревают при  $90\text{--}95^\circ\text{C}$  в течение 30—40 мин, при этом образуется бутилформаль, в который вводят водный раствор мочевины и 50% (от массы мочевины) фталевого ангидрида. После выдержки смеси в течение еще 60 мин при  $90\text{--}92^\circ\text{C}$  и последующем охлаждении до  $58^\circ\text{C}$  отгоняют под вакуумом дистиллят, состоящий из воды и бутилового спирта, до тех пор, пока вязкость раствора олигомера (100 г олигомера в 40 г бутилового спирта) не повысится до 65—86 с (вискозиметр ВЗ-4) при  $20^\circ\text{C}$ . Контролем качества служит также проз-

рачность раствора олигомера, смешанного с двойным объемом кислоты.

Двухстадийный метод позволяет получать стандартные и стабильные продукты. Он отличается от одностадийного только тем, что первая стадия конденсации осуществляется в слабощелочной среде ( $\text{pH}=7,0\div 7,5$ ), а вторая — в кислой ( $\text{pH}=4,5\div 5,5$ ).

**Охрана труда.** Процессы получения amino-формальдегидных олигомеров не являются особо пожароопасными, но все же связаны с использованием значительного количества горючих жидкостей и твердых веществ. Из них к пожароопасным относятся формалин, меламина, муравьиная кислота.

Начальные стадии технологического процесса, связанные с подготовкой мочевины и меламина, характерны выделением значительного количества пыли.

Взвешенная пыль мочевины не взрывоопасна, но ее скопление на оборудовании и строительных конструкциях может способствовать при начавшемся пожаре его распространению. Пыль меламина взрывоопасна при концентрации более 0,252 кг на 1 м<sup>3</sup> воздуха. Поэтому, чтобы уменьшить количество выделяющейся пыли, разгрузку мочевины и меламина необходимо проводить в изолируемых камерах, оборудованных системами отсоса пыли. Все машины и аппараты (бункера, дробилки, элеваторы, шнеки) должны быть обеспечены системами отсоса пыли с очисткой воздуха перед его выбросом наружу.

В остальных мерах защиты, пожарная и санитарная профилактика при производстве amino-формальдегидных полимеров аналогичны рассмотренным выше в гл. XIII, так как наиболее пожароопасным и токсичным веществом является формальдегид, выделяющийся из формалина.

#### 4. Свойства и применение amino-формальдегидных полимеров

Конденсационные растворы, как уже указывалось выше, представляют собой смеси моно- и диметиллолмочевины. Растворы и сухие amino-формальдегидные олигомеры, которые выпускаются промышленностью, представляют смеси линейных молекул различной (в основном небольшой) молекулярной массы.

Конденсационные растворы устойчивы при  $\text{pH}=7$  и могут выдерживать сравнительно длительное хранение, но обычно их хранят не более 3—5 ч во избежание желатинизации и выпадения кристаллических метилольных производных мочевины, засоряющих трубопроводы. Предотвратить их выпадение можно, храня раствор при 35—40°C или добавляя 1—5% веществ, образующих с водой высоковязкие растворы и не вступающих в реакцию с компонентами раствора (водорастворимые сложные и простые эфиры целлюлозы, натриевые соли полиакриловой кислоты, поливинилметилловый эфир и т. д.). Конденсационные растворы обычно прозрачны, имеют  $\text{pH}=6,8\div 7,4$  и содержат свободного формальдегида не более 4—6%.



Конденсационные растворы применяют для пропитки целлюлозного волокна и древесной муки (при получении пресс-порошков), изготовления клеев, пропитки тканей и т. д.

Перевод метилольных производных мочевины в полимер осуществляется при нагревании или понижении рН среды до 5—6, а отверждение заканчивается в более кислой среде. Так, при изготовлении пресс-порошков перевод метилольных производных мочевины в олигомеры осуществляется при смешении конденсационного раствора с наполнителем и сушке полученного пресс-порошка, а отверждение олигомера осуществляют при прессовании изделий.

Растворы мочевино- и меламино-формальдегидных олигомеров, представляющие растворы низкомолекулярных полимерных продуктов, устойчивы и могут храниться более длительное время, чем конденсационные растворы. Их применяют для изготовления слоистых пластиков (напр., бумослоистого), пенопласта мипоры и т. д.

Мочевино-формальдегидные олигомеры марок УКС и КС 19-62 (ГОСТ 14232—69) предназначаются в качестве связующих при производстве древесностружечных плит, клеящих веществ при склеивании фанеры, производства мебели и различных видов клееной древесины. Эти олигомеры имеют содержание сухого остатка не менее 65% и свободного формальдегида не более 0,3%,  $\text{pH} = 6,5 \div 8,0$ , вязкость по ВЗ-4 не более 180 с; их жизнеспособность при 20°C составляет 8—24 ч.

Растворы мочевино- и меламино-формальдегидных олигомеров, применяемые для изготовления слоистых пластиков, прозрачны, хорошо смешиваются с водой, имеют вязкость 0,1—0,2 Па·с,  $\text{pH} = 7,0 \div 7,8$  и содержат 50—55% сухого остатка. Так, раствор ММ-54у должен отвечать следующим требованиям:  $\text{pH} = 7,0 \div 9,8$ , вязкость по вискозиметру ВЗ-5—60—80 с, содержание свободного формальдегида не более 3%, при смешивании с водой в соотношении 1:1 отсутствие помутнения, скорость отверждения—15—22 мин, содержание сухого остатка 50—55%. Раствор, применяемый для изготовления мипоры, должен удовлетворять следующим показателям: концентрация олигомера не менее 40%, вязкость 0,2—0,3 Па·с,  $\text{pH} = 6,8 \div 7,0$ .

Растворы мочевино-формальдегидных и мочевино-меламино-формальдегидных олигомеров, применяемые для изготовления клеев, могут иметь различную вязкость и количество сухого остатка (так, МФ-17 имеет 70% сухого остатка).

Достоинством клеев на основе растворов мочевино- и меламино-формальдегидных олигомеров является их способность склеивать древесину с большой влажностью (8—15%), негорючесть, стойкость к воде, маслам и бензину, а также к воздействию микроорганизмов. Наиболее широкое применение нашли марки, приведенные в табл. 18.

Вводимое количество отвердителя рассчитывают таким образом, чтобы получить клей с достаточной жизнеспособностью, которая уменьшается с увеличением их количества.

Этерифицированные мочевино-формальдегидные олигомеры при-

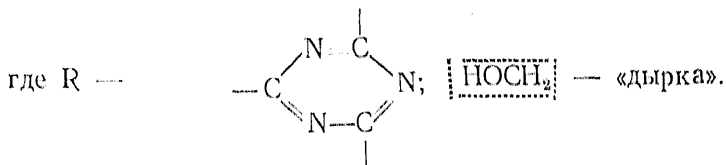
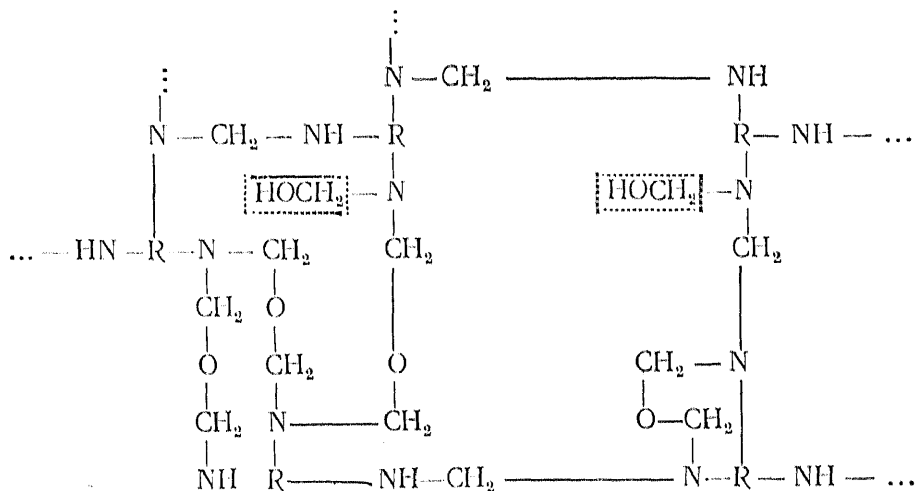
Клеи на основе растворов аминокромеформальдегидных олигомеров

Марка клея	Марка олигомера	Вид отвердителя и количество	Жизнеспособность, ч	Вид отверждения	Область применения
К-17	МФ-17	10%-ный раствор щавелевой кислоты—5—28 мас. ч. или $\text{NH}_4\text{Cl}$ —1,0 мас. ч.	3—5	Холодное (4—5 ч при 20—35°C), горячее (12—15 мин при 80—100°C) То же	Для склеивания древесины и деревянных строительных конструкций; крепления рулонных, плиточных и листовых материалов, для отделки стен, потолков и встроенной мебели
МФСМ	МФС	Порошкообразный $\text{NH}_4\text{Cl}$ —1 мас. ч.	10—30	Холодное и горячее	В производстве фанеры, древесностружечных плит и т. д.
ММФ	ММФ	20%-ный раствор фосфорной кислоты 2—15 мас. ч.	3,5—4	Холодное	Для склеивания деревянных конструкций, работающих в условиях повышенной влажности
ММС	ММС	$\text{NH}_4\text{Cl}$ —1,0 мас. ч.	6	Горячее	В производстве фанеры, деталей и узлов мебели; для склеивания строительных конструкций и древесины
М-70	М-70	$\text{NH}_4\text{Cl}$ —4 мас. ч.; уротропин—0,4 мас. ч.	0,5—2	Горячее и холодное	В производстве фанеры для склеивания строительных конструкций из древесины



Число сшивок в отвержденном полимере невелико. На скорость отверждения влияют температура переработки и количество кислого катализатора. В качестве катализатора (отвердителя) применяют органические и минеральные кислоты (щавелевую, соляную, фосфорную), некоторые соли ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) и эфиры кислот (дибутилсульфат и др.). Но при низких температурах даже в присутствии значительных количеств катализатора не удается получить водостойкие отвержденные продукты. Лучшая водостойкость достигается при нагревании до  $130^\circ\text{C}$ .

Строение меламино-формальдегидных олигомеров по аналогии с мочевино-формальдегидными можно представить в виде пространственного конгломерата меламина колец, соединенных по всем направлениям метиленовыми и эфирными мостиками с сохранением в отдельных местах разрывов («дырок») вследствие наличия непрореагировавших метильных групп:



При низкой и при высокой температуре ( $130\text{--}150^\circ\text{C}$ ) в присутствии кислого катализатора меламино-формальдегидные олигомеры отверждаются быстро, с образованием большого числа сшивок, чем у мочевино-формальдегидных полимеров.

Амино-формальдегидные полимеры применяют практически в тех же областях, где и феноло-формальдегидные: для изготовления изделий из пресс-порошков, слоистых пластиков, фанеры, пенопластов, клеев, лаков, красок, эмалей, древесностружечных плит и т. д. Изделия из амино-формальдегидных полимеров могут быть окрашены в различные цвета, в том числе в светлые тона, и могут быть

полупрозрачны, обладают высокой поверхностной твердостью, ду-  
гостойкостью и способностью гасить разряды благодаря выделению  
газов. На указанные материалы не действуют слабые кислоты и  
щелочи, масла, жиры и растворители, но сильные кислоты и щело-  
чи их разрушают.

Изделия на основе меламино-формальдегидных полимеров обла-  
дают более высокой водо- и теплостойкостью, повышенной механи-  
ческой прочностью по сравнению с изделиями из мочевино-фор-  
мальдегидных полимеров, благодаря большому числу поперечных  
сшивок в молекуле полимера, но более дорогие.

Изделия на основе amino-формальдегидных полимеров более  
дешевы по сравнению с изделиями на основе феноло-формальдегид-  
ных полимеров, так как amino-формальдегидные полимеры изготов-  
ляют из более доступного сырья, но уступают им по ряду свойств —  
водо- и теплостойкости, электроизоляционным и механическим  
свойствам.

## ГЛАВА XV

### КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Исследования, проведенные в последние 25—35 лет в области  
металло- и элементоорганических соединений, привели к синтезу  
различных полимеров — кремнийорганических, титаноорганических,  
алюминийорганических и т. д. Эти полимеры обладают рядом цен-  
ных специфических свойств, главным из которых является высокая  
термостойкость (выше 200°C). Важнейшими полимерами являются  
кремнийорганические, методы получения которых были разработа-  
ны в СССР в 1935—1939 гг. акад. К. А. Андриановым. В настоящее  
время кремнийорганические полимеры получили широкое распрост-  
ранение в различных отраслях промышленности.

#### 1. Особенности химии кремния

Специфика свойств и особенности методов получения кремний-  
органических полимеров определяются в основном различиями в хи-  
мии кремния и углерода. Кремний, как и углерод, обычно является  
четырехвалентным, однако в виде исключений он может проявлять  
валентность пять или шесть. Большие размеры атома кремния по  
сравнению с атомами углерода обуславливают существенные раз-  
личия между ними. Во-первых, кремний резко образует неполярные  
связи и они обычно имеют более или менее ярко выраженный ион-  
ный характер. Во-вторых, величины энергии связей, образуемые  
кремнием и углеродом, существенно отличаются друг от друга. Как

видно из приведенных в табл. 19 данных, связь  $\text{—Si—Si—}$  оказыва-

ется значительно менее прочной, чем связь  $\text{—C—C—}$ . Этим можно

объяснить тот факт, что если углерод способен образовывать длин-

Сравнение энергии и «ионности» связей с участием кремния и углерода

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Степень «ионности», %	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Степень «ионности», %
Si—Si	176,8	—	C—C	348,2	—
Si—O	369,5	50	C—O	351,9	22
Si—Cl	400,0	30	C—Cl	328,9	6
Si—F	541,7	70	C—F	441,6	43
Si—H	294,9	2,5	C—H	413,9	4
Si—C	333,0	12			

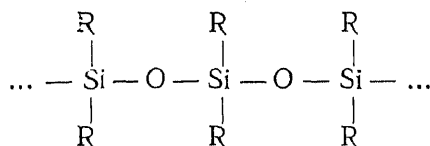
ные цепи из углеродных атомов, то из кремния получены лишь короткие цепи Si—Si (до 14 атомов). С другими элементами кремний образует более прочные связи, чем углерод.

Соединения кремния и углерода резко отличаются друг от друга по устойчивости к гидролизу. Соединения углерода с водородом, галогенами, азотом и серой при обычной температуре в присутствии кислот и оснований не гидролизуются водой. Соединения же кремния с этими элементами в таких условиях гидролизуются очень легко, что и используется для получения кремнийорганических полимеров.

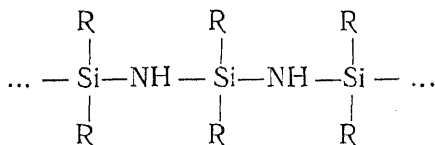
Кремнийорганические полимеры по химическому составу и строению основной цепи делятся на три класса:

1. Полимеры с неорганическими цепями макромолекул, образованных органическими группами:

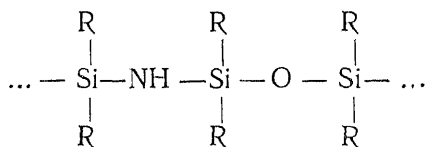
а) полиорганосилоксаны (силиконы)



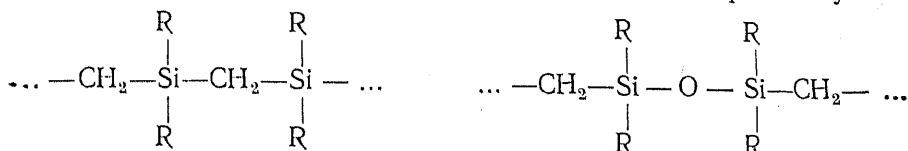
б) полиорганосилазаны



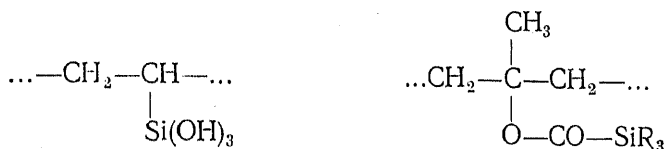
в) полиорганосилазаносилоксаны



## 2. Полимеры с органонеорганическими цепями макромолекул

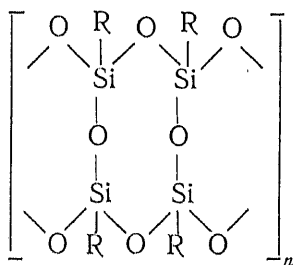


## 3. Полимеры с органическими цепями, обрамленными группами, содержащими кремний:



Наибольшее практическое значение имеют полиорганосилоксаны.

По форме и строению главные цепи макромолекул кремнийорганических полимеров могут быть линейными (более или менее разветвленными) или циклолинейными, имеющими следующее строение:



## 2. Сырье

Кремнийорганические полимеры получают из низкомолекулярных кремнийорганических соединений, которые могут быть разделены на две группы: алкил (арил)хлорсиланы —  $\text{RSiCl}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{SiCl}$ ; замещенные эфиры ортокремниевой кислоты —  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ ,  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ ,  $\text{R}_3\text{SiOR}'$ .

Алкил (арил)хлорсиланы представляют собой наиболее распространенный класс мономерных кремнийорганических соединений, отвечающих общей формуле  $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$  ( $n=1, 2, 3$ ). Из них промышленное применение для синтеза кремнийорганических соединений нашли метил-, этил- и фенилхлорсиланы. Их синтез может быть осуществлен прямыми и косвенными методами.

По прямому методу они получают при взаимодействии в газовой фазе между галогеналкилом или галогенариллом и кремнием в присутствии катализатора. Один из вариантов прямого метода (рис. 76) — действие хлористого метила на элементарный кремний

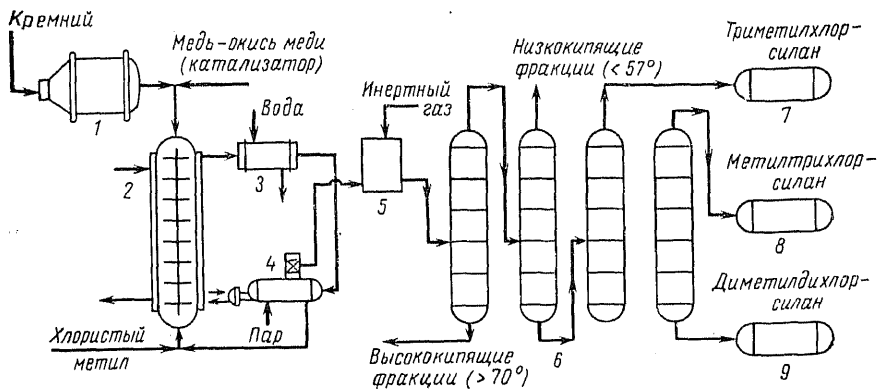
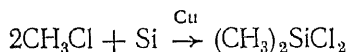
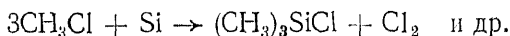
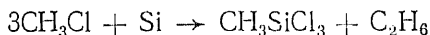


Рис. 76. Схема получения алкил(арил) хлорсиланов прямым методом:  
 1 — шаровая мельница; 2 — реактор периодического действия; 3 — конденсатор; 4 — регоновый куб периодического действия; 5 — бак-хранилище; 6 — дистилляционные колонны; 7, 8, 9 — баки хранения

в присутствии катализатора при 280—300°C. При этом образуется диметилдихлорсилан



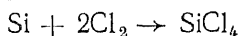
Кроме того, происходит ряд побочных реакций, как, например:



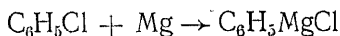
Они ведут к образованию побочных продуктов: четыреххлористого кремния, трихлорсилана и т. д. Выделение наиболее ценного продукта — диметилдихлорсилана производится ректификацией конденсата, собранного при охлаждении реакционных газов. Применяя вместо хлористого метила галогенарилы (например, хлорбензол), этим способом можно получать арилхлорсиланы. Температуры реакции в этом случае поднимают до 420—450°C.

Косвенные методы получения алкил(арил) хлорсиланов основаны на замещении атомов хлора в четыреххлористом кремнии органическими радикалами с помощью металлоорганических соединений (синтез Гриньяра). В одном из промышленных способов этот синтез осуществляется в три стадии:

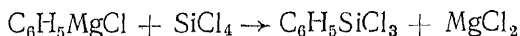
получение четыреххлористого кремния



получение магниорганического соединения



получение алкил(арил) хлорсиланов



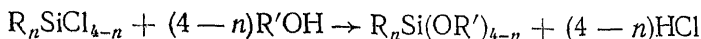


Эти методы являются наиболее универсальными, позволяющими получать алкил (арил) хлорсиланы с самыми разнообразными органическими радикалами. Но из-за необходимости применения большого количества этилового эфира, многостадийности, длительности процесса и небольшой производительности они не получили широкого распространения.

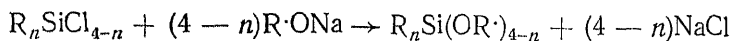
Большинство алкил (арил) хлорсиланов представляет собой бесцветные жидкости с резким запахом, плотность которых составляет 850—1320 кг/м<sup>3</sup>.

Замещенные эфиры ортокремниевой кислоты (алкилэтоксисиланы) получают в основном двумя способами:

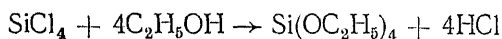
1. Этерификацией алкил (арил) хлорсиланов спиртами



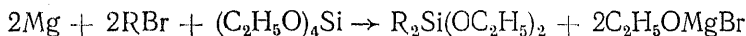
Для устранения побочных реакций часто применяют третичные амины в сочетании со спиртами или алкоголяты



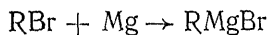
2. Взаимодействием полных эфиров ортокремниевой кислоты с магниорганическими соединениями, используя в качестве исходного продукта этиловый эфир ортокремниевой кислоты, получаемой по схеме



Замещенные эфиры ортокремниевой кислоты можно получить одностадийным способом, действуя на металлический магний смесью галогеналкила и этилового эфира ортокремниевой кислоты



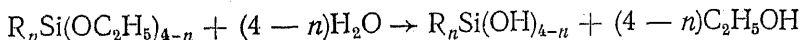
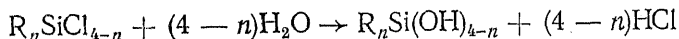
или в результате двухступенчатого процесса путем добавления к магниорганическому соединению этилового эфира ортокремниевой кислоты



Замещенные эфиры ортокремниевой кислоты (алкилэтоксисиланы) представляют собой бесцветные жидкости плотностью 750—1010 кг/м<sup>3</sup>.

### 3. Закономерности поликонденсации кремнийорганических полимеров

Алкил (арил) хлорсиланы и замещенные эфиры ортокремниевой кислоты при действии воды гидролизуются с образованием алкил (арил) силанов



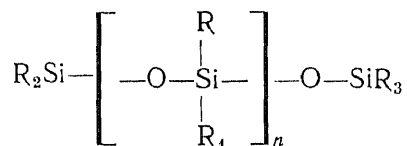
Продукты гидролиза алкил(арил)силанов в большинстве случаев неустойчивые промежуточные соединения, претерпевающие дальнейшее превращение в результате гидролитической поликонденсации. Условием реакции гидролиза и конденсации алкил(арил)хлорсиланов и замещенных эфиров ортокремниевой кислоты является наличие воды в реакционной смеси, причем ее количество определяет степень гидролиза. При незначительном количестве воды происходит в основном образование линейных продуктов даже из трифункциональных соединений. Избыток воды приводит к полному гидролизу.

Состав и свойства образующихся продуктов в значительной степени зависят также от условий реакции: кислотности среды, температуры, присутствия растворителя, его полярности и т. д. Большое влияние оказывает структура, размер и число органических радикалов, связанных с атомом кремния. Наличие радикалов снижает скорость гидролиза и конденсации продуктов гидролиза.

#### 4. Получение кремнийорганических полимеров

Кремнийорганические полимеры, выпускаемые промышленностью, можно в основном разделить на три вида:

низкомолекулярные полиорганосилоксаны (жидкости), имеющие общую химическую формулу



где  $n = 2-10$ ;

высокомолекулярные полиорганосилоксаны, отвечающие такой же химической формуле, но  $n > 10$ ;

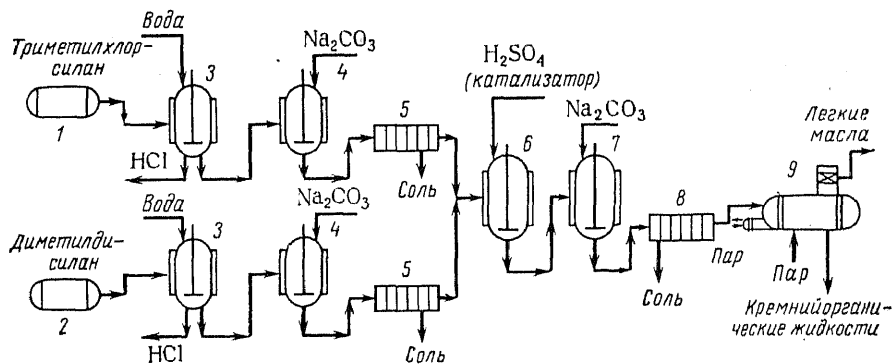
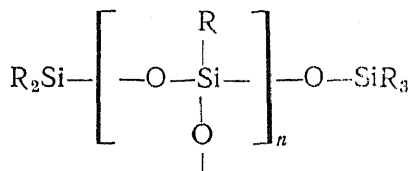


Рис. 77. Схема получения кремнийорганических жидкостей:

1, 2 — баки хранилища; 3 — гидролизеры; 4 — аппараты для нейтрализации; 5 — фильтры; 6 — реактор для установления равновесия; 7 — аппарат для нейтрализации; 8 — фильтр; 9 — перегонный куб периодического действия

сшитые высокомолекулярные полиорганосилоксаны

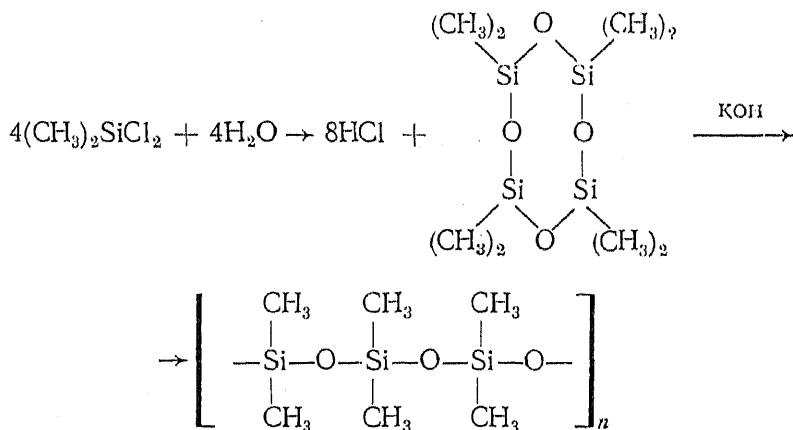


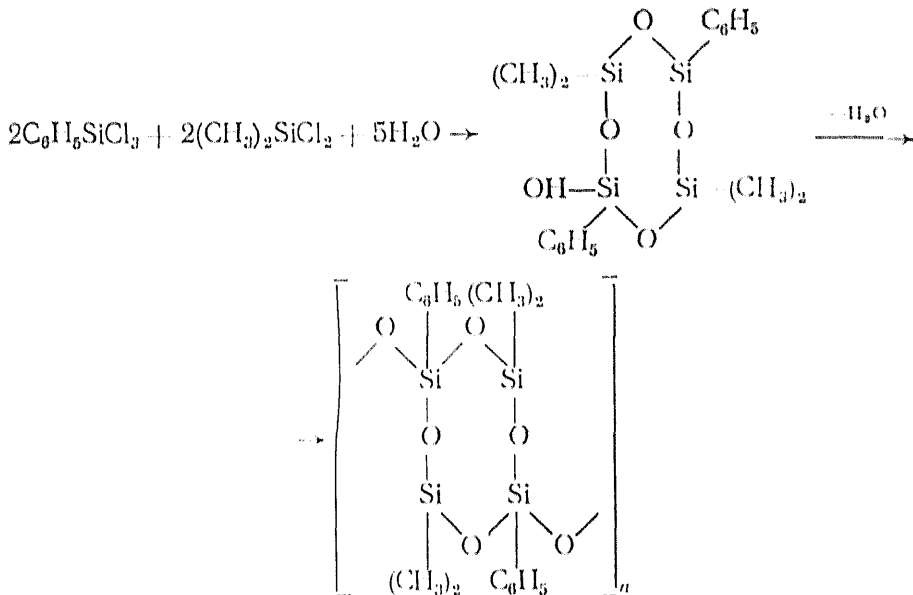
Низкомолекулярные полиорганосилоксаны получают гидролизом смесей моно-, ди- или трифункциональных алкил (арил) хлорсиланов или алкилэтоксисиланов. Одна из схем получения кремнийорганических жидкостей показана на рис. 77.

Основной агрегат этой технологической схемы — гидролизер представляет стальной эмалированный реактор, имеющий рубашку водяного охлаждения. Реакция гидролиза экзотермична и при помощи охлаждения ее поддерживают в пределах 30—50°C. При гидролизе диметилдихлорсилана с большим избытком воды образуется примерно 50% циклических полимеров типа  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$ , в которых  $n \geq 2$ . Остальные продукты гидролиза состоят главным образом из высокомолекулярных диолов типа  $\text{HO}-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n-\text{H}$ . В целях увеличения выхода линейных полимеров производится перемешивание продуктов гидролиза с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в количестве 4% по объему) до установления постоянной вязкости в реакторе.

Получение кремнийорганических жидкостей можно осуществить также двухстадийным способом, заключающемся в медленном приливании фенил (метил) этилдихлорсилана к смеси этилового спирта и воды, а затем полученную жидкость обрабатывают в течение нескольких часов при 130—140°C твердым едким натром (молярное отношение  $\text{NaOH} : \text{Si} = 1 : 25$ ).

Высокомолекулярные полиорганосилоксаны линейной структуры получают гидролизом и конденсацией дифункциональных соединений или их смесей. Например,





Линейные полнорганосилоксаны получают из чистых исходных мономеров в две стадии: 1) гидролиз в реакторе с обратным холодильником, мешалкой и рубанкой в течение 2–12 ч (в зависимости от состава исходных мономеров); 2) нагревание полученных продуктов гидролиза в присутствии катализаторов: серной кислоты и ее солей, щелочи, органических аммониевых оснований ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и т. д. при одновременном продувании через реакционную массу тока воздуха или инертного газа для удаления образующейся воды. Линейные полнорганосилоксаны являются эластомерами.

Сшитые высокомолекулярные полнорганосилоксаны получают в результате гидролиза и конденсации смеси ди- и трифункциональных алкил (арил)хлорсиланов или алкилэтоксисиланов (первая стадия) и отверждения полученных продуктов при нагревании (вторая стадия).

Гидролиз и конденсация исходных мономеров производится в присутствии катализаторов (обычно кислот). В производстве строительных материалов используются первоначальные продукты гидролиза и конденсации с отношением  $R : \text{Si} \leq 1,5$ , которые являются растворимыми жидкостями или твердым веществом и способны при нагревании быстро переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

## 5. Свойства и применение кремнийорганических полимеров

Свойства кремнийорганических полимеров определяются составом и структурой главной цепи макромолекулы, а также химического состава боковых групп. Все кремнийорганические полимеры имеют невысокую механическую прочность, что обусловлено малой

Таблица 20

## Свойства гидрофобизирующих кремнийорганических жидкостей

Гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости	Структурная формула	Характеристика	Условия применения			Материалы, рекомендуемые для обработки
			Концентрация раствора	Температура, °С	Продолжительность	
ГКЖ-8	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{—Si—NH—} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	<p>Содержание азота &gt;9%</p> <p>Содержание летучих —35%</p> <p>Вязкость при +20°C 0,15—1,0 Па·с</p>	<p>1—5%-ный раствор в органическом растворителе (бензин, бензол, толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод)</p>	18—20	24 ч	Шерсть, шелк, кожа, металлы, хлопчатобумажные ткани
ГКЖ-10	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{—Si—O—} \\   \\ \text{ONa} \end{array} \right]_n$	<p>Сухой остаток &gt;15%</p> <p>Щелочность &gt;3%</p>	<p>5%-ный водный раствор</p>	120 18—20	1 ч 10 сут	Бетон, кирпич, цемент, асбоцемент, керамика, шпакатурка и др.
ГКЖ-11	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—Si—O—} \\   \\ \text{ONa} \end{array} \right]_n$	<p>Сухой остаток &gt;15%</p> <p>Щелочность &gt;5%</p>	<p>5%-ный водный раствор</p>	120 18—20	1 ч 10 сут	То же
ГКЖ-94	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{—Si—O—} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	<p>Содержание активного водорода 1,3—1,42%</p> <p>Вязкость при +20°C 0,45—2 Па·с, pH &lt; 6</p>	<p>0,5—10%-ные водные эмульсии или растворы в бензине, толуоле, дихлорэтане, четыреххлористом углероде</p>	120—150	15—45 мин	Гипс, бетон, кирпич, бумага, картон, стекло хлопчатобумажные, штапельные ткани, металлы

величиной сил межмолекулярного взаимодействия. Кремнийорганические полимеры обладают повышенной теплостойкостью (более 200°C), атмосферо- и светостойкостью по сравнению с органическими полимерами.

Наличие связи  $—Si—O—$ , которая является полярной, придает пленкам из кремнийорганических полимеров гидрофобность. Это происходит в результате взаимодействия активных групп кремнийорганических полимеров с гидроксильными группами, входящими в состав материала, на который наносится кремнийорганический полимер, или с водой, адсорбированной на поверхности материала. Происходит ориентация кремнийорганических молекул в пленке: органический радикал ориентирован в сторону окружающей среды, а связь  $—Si—O—$  — к поверхности материала, в результате чего образуется защитная пленка.

В строительстве широко используют низкомолекулярные кремнийорганические полимеры в виде жидкостей для придания гидрофобных свойств поверхностям различных строительных материалов. Основные свойства гидрофобизирующих жидкостей приведены в табл. 20. Эти жидкости нетоксичны и удобны в обращении. Применение ГКЖ-94 ограничивается ее высокой стоимостью. Чаще применяют ГКЖ-10 или ГКЖ-11.

Из высокомолекулярных кремнийорганических полимеров в производстве строительных материалов находит применение полимер К-40, представляющий полиметилфенилсилоксан.

Основные свойства полиметилфенилсилоксана:

Температура плавления по Кремер — Сарнову, не менее, °C	85
Кислотное число, не более, мг·КОН/г	5
Растворимость в бензоле, не менее, %	98
Содержание летучих при 150°C, не более, %	5
Продолжительность отверждения при 200°C, мин	10—120

Этот полимер применяют для изготовления пенопластов, пропиточных составов, лаков, эмалей и красок. Полиорганосилоксановые каучуки (линейные полимеры) используют в строительстве в виде различных изолирующих и герметизирующих паст и клеев. Кроме этого, кремнийорганические полимеры в строительстве могут применяться для изготовления различного вида слоистых пластиков, изделий из волокнитов и пресс-порошков, клеев и в тех случаях, когда требуется повышенная теплостойкость материалов.

## ГЛАВА XVI

### ПОЛИУРЕТАНЫ И ПОЛИМОЧЕВИНЫ

Полиуретаны и полимочевины являются производными изоцианатов. Получение этих полимеров является первым промышленно важным достижением органической химии изоцианатов, исследования в области которых начаты более 100 лет назад. Реакция образования уретанов была открыта Вюрцем еще в 1843 г., но промышлен-

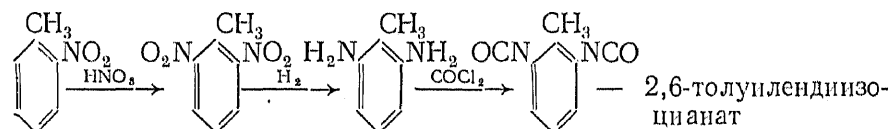
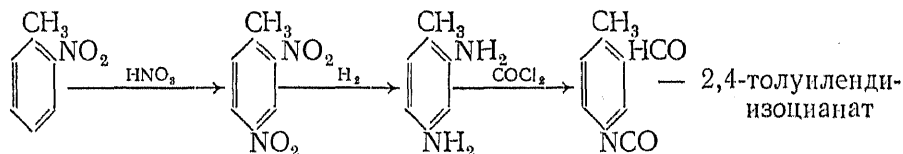
ное значение эти полимеры приобрели после 1937—1938 гг., когда был разработан и освоен метод синтеза диизоцианатов путем взаимодействия аминов с фосгеном.

## 1. Полиуретаны

Полиуретаны — это продукты взаимодействия диизоцианатов с многоатомными спиртами. Название этих полимеров происходит от содержания в цепи полимера группировки —OCONH—, характерной для эфиров карбаминной кислоты. Эта кислота является гипотетической (т. е. она в чистом виде не существует). Обычно уретаном называют этиловый эфир карбаминной кислоты  $C_2H_5OCONH_2$ .

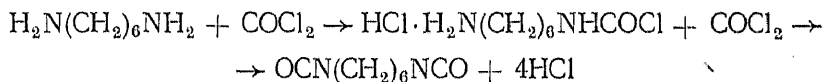
**Сырье.** Основным сырьем для получения полиуретанов являются ди- и триизоцианаты. Наиболее широкое применение из них нашли толуилендиизоцианаты и гексаметилендиизоцианат.

Толуилендиизоцианаты получают из *o*-нитротолуола на холоде ( $0-5^{\circ}C$ ) по реакциям



Для производства полиуретанов используют оба вида толуилендиизоцианатов или их смесь. Толуилендиизоцианаты представляют жидкости желтоватого цвета с плотностью около  $1200 \text{ кг/м}^3$ , имеющие температуру плавления около  $20^{\circ}C$  и кипения  $220^{\circ}C$ . Их молекулярная масса равна 174,15, показатель преломления  $n_D = 1,5678$ .

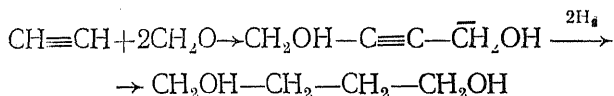
Гексаметилендиизоцианат получают из гексаметилендиамина путем его обработки фосгеном



Он представляет жидкость с плотностью  $1046 \text{ кг/м}^3$ , температурой замерзания  $-67^{\circ}C$ , температурой кипения свыше  $220^{\circ}C$ ;  $n_D^{20} = 1,4530$ , молекулярной массой 168,19.

Диизоцианаты обладают ярко выраженными токсическими свойствами: при попадании на кожу оказывают раздражающее действие, а в дыхательные пути — вызывает сильное отравление вплоть до отека легких. Предельно допустимая концентрация их паров в воздухе помещений  $5 \cdot 10^{-13} \text{ кг/м}^3$  ( $0,0005 \text{ мг/м}^3$ ). Применяемые диизоцианаты обычно труднолетучие жидкости; давление их паров, которые тяжелее воздуха, при обычной температуре невелико.

В качестве многоатомных спиртов используют различные гликоли, но наибольшее применение для получения полиуретанов нашел 1,4-бутандиол, который получают из ацетилена и формальдегида:

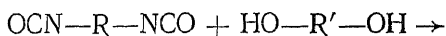


Он представляет собой жидкость с плотностью около 1000 кг/м<sup>3</sup>, температурой плавления 20,9°C, кипения около 200°C; растворим в воде и спиртах.

Для получения технических полиуретанов в качестве гликоля следует применять пропандиол  $\text{OH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  и выше, так как требуется известный минимум  $\text{CH}_2$ -групп. Например, полиуретаны, полученные на основе этиленгликоля, при плавлении разлагаются с выделением газов.

**Получение.** Изоцианаты — очень реакционноспособные соединения. Любое соединение, содержащее активный водород, присоединяется по месту связи азот—углерод, причем неустойчивый атом водорода переходит к атому азота.

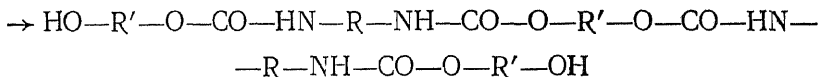
Реакцию взаимодействия диизоцианатов с гликолем можно выразить следующей схемой:



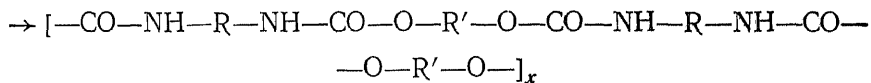
1) при избытке диизоцианата



2) при избытке гликоля

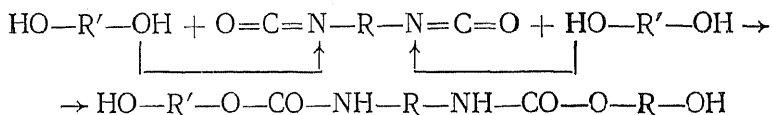


3) при соотношении 1 : 1



Приведенные реакции могут иметь много вариантов. Используя различные диизоцианаты и гликоли, можно получить большое количество полимеров с различными свойствами.

Механизм реакции образования полиуретанов представляет собой реакцию ступенчатой полимеризации, которая основана на миграции подвижного водорода гидроксильной или аминогруппы к атому азота изоциановой группы







вают в вакуум-сушилке при 65°C. Выход полиуретана достигает почти 100% от теоретического.

Молекулярная масса получаемого полиуретана почти не зависит от природы растворителя, но если растворитель не вступает во взаимодействие ни с одним из исходных компонентов, то зависит от его количества. Чем выше концентрация реагирующих веществ, тем выше молекулярная масса получаемого полиуретана.

Получение полиуретана в расплаве позволяет значительно сократить время реакции и частично удешевить процесс, так как применение органических растворителей и ряд операций, связанных с этим, отпадают.

Этот способ заключается в следующем. В реактор (рис. 78), снабженный быстроходной мешалкой и рубашкой для обогрева, загружается бутандиол. Наружный пустотелый вал несет на себе тихоходную рамную мешалку 2 с пружинящими скребками 5 и приводится во вращение от электродвигателя через коническую зубчатую передачу. Внутри этого вала проходит вал быстроходной турбинной мешалки 9, непосредственно соединенной с электродвигателем 7. Совместное действие обеих мешалок обеспечивает интенсивное перемешивание реакционной смеси, предохраняя вместе с тем стенки корпуса реактора от налипания на них слоя полимера.

Реактор заполняется азотом. Бутандиол нагревается до 85—90°C. Так как взаимодействие диизоцианатов с гликолями без растворителей в атмосфере инертных газов идет с большой скоростью и сопровождается выделением значительного количества тепла, то гексаметилендиизоцианат добавляют постепенно, в течение 0,5—1,0 ч при интенсивном перемешивании.

Интенсивное перемешива-

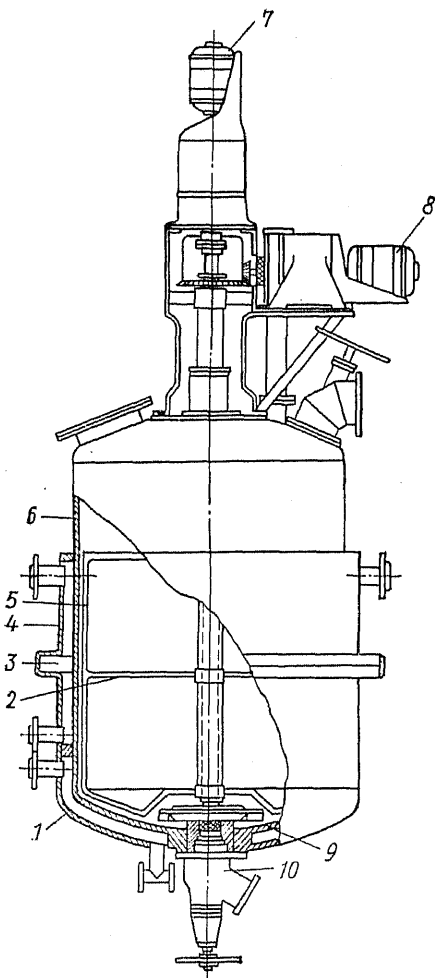


Рис. 78. Реактор с двумя мешалками: 1, 4 — верхняя и нижняя части рубашки; 2 — рамная мешалка; 3 — линзовый компенсатор; 5 — пружинящий скребок рамной мешалки; 6 — реактор; 7, 8 — электродвигатели; 9 — турбинная мешалка; 10 — торцовый клапан

ние представляет значительную трудность, так как сразу же образуется полимер, и его расплав имеет высокую вязкость. Поэтому сначала целесообразно проводить реакцию с 80—90% диизоцианата, а затем подвижный расплав низкомолекулярного полимера перекачивать в реактор с мощной мешалкой специальной конструкции. В этом реакторе реакцию продолжают, добавляя недостающее количество диизоцианата. После образования полимера температуру расплава поддерживают в пределах от 190 до 210°C до полного завершения реакции, о чем судят по вязкости расплава (6—9 Па·с при 190°C) или по относительной вязкости раствора полимера в  $\mu$ -крезоле. Получив полимер с нужными свойствами, перемешивание прекращают и расплав выдерживают при давлении 2,6—3,9 кПа для удаления пузырьков газа. Затем расплавленный полимер в виде ленты выдавливают из реактора при помощи сжатого азота. Ленту после охлаждения дробят на куски и высушивают.

Этими способами можно получить полиуретаны на основе различных диизоцианатов и гликолей. Вместо гликолей можно применять полиэфир с молекулярной массой 400—10 000. Реакция взаимодействия диизоцианатов с полиэфирами, содержащими на концах гидроксильные группы, используется для получения полиуретановых каучуков и пенопластов. При этом свойства конечных продуктов зависят от строения и функциональности исходных веществ. Мягкие, каучукоподобные материалы получают на основе линейных полиэфиров; твердые и жесткие теплостойкие продукты получают с использованием полифункциональных исходных полиэфиров. Для получения полимеров в основном применяют полиэфиры с молекулярной массой до 2000.

В зависимости от реакционной способности полиэфиров и изоцианатов реакция образования полиуретанов может осуществляться как при повышенных температурах, так и при низких; в среде растворителя или без него. В некоторых случаях для синтеза полиуретанов применяют многоступенчатое взаимодействие исходных гликолей с диизоцианатами. На первой ступени проводят обычно реакцию взаимодействия гликоля с диизоцианатом таким образом, чтобы полученный полиуретан имел на концах молекул свободные гидроксильные группы. Затем полученный полиуретан используют в качестве исходного гликоля, обрабатывая последний диизоцианатом. Таким образом можно получать полиуретаны с различными свойствами. Если на последних стадиях реакции использовать диизоцианаты иного строения, чем на первой, то получаются полиуретаны мозаичного строения.

Характерным для реакции получения полиуретанов является сравнительно однородный состав получаемых полимеров. Особенно однородные продукты получаются при реакции в растворителе, способном растворять исходные момеры и низкомолекулярные продукты. Важным преимуществом является также возможность прервать реакцию на промежуточном этапе и завершить образование конечных продуктов при последующей обработке.

На величину молекулярной массы полиуретана и его свойства существенное влияние оказывает строение вводимых в реакцию диизоцианата и гликоля и их соотношение. Наиболее высокомолекулярные соединения получают при эквимолекулярном соотношении гликоля и диизоцианата, а в случае избытка одного из них молекулярная масса образующегося полиуретана снижается.

Обычно при обработке конечных продуктов реакции водяным паром при взаимодействии компонентов в неэквимолекулярном соотношении (избыток диизоцианата) указанное выше правило не соблюдается. В результате взаимодействия конечных диизоциантных групп с водой образуются производные карбамидной кислоты типа полимочевины, которые, являясь мостиками, придают полимеру новые качества. Так, полимер, полученный при избытке диизоцианата с последующей обработкой водяным паром, теряет способность растворяться даже в том ограниченном числе растворителей — крезоле, водном феноле (10:90), в которых растворяются полиуретаны, полученные при эквимолекулярном соотношении компонентов.

Температура плавления полиуретанов, полученных при избытке диизоцианата с последующей обработкой продуктов реакции водяным паром, выше температуры плавления полимеров, полученных при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов. Например, полиуретаны из толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля имеют температуру плавления 128°C, а полиуретан, полученный даже при 50%-ном молярном избытке диизоцианата и обработанный водяным паром, 195—200°C.

Величину молекулярной массы полиуретанов при их получении можно регулировать с помощью добавок монофункциональных соединений. В зависимости от количества добавки спирта или амина происходит снижение молекулярной массы получаемого полиуретана, поэтому их применяют в качестве стабилизаторов.

Введение катализаторов ускоряет процесс взаимодействия диизоцианатов с гликолями. Так, введение 0,01% пиридина приводит к тому, что реакция практически заканчивается через 1—2 ч вместо 8—10 ч (без катализатора).

**Свойства и применение.** Полиуретаны представляют кристаллические, волокнообразующие полимеры, имеющие достаточно высокие температуры плавления вследствие образования водородных связей между макромолекулами полимера за счет амидных групп. Их температура плавления зависит от числа метиленовых групп, входящих в состав

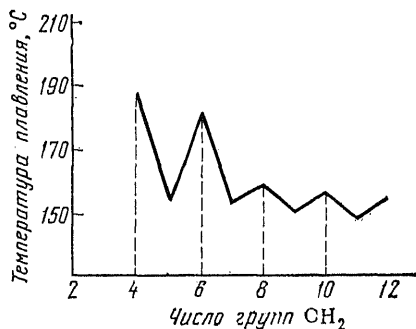


Рис. 79. Зависимость температуры плавления полиуретанов из 1,4-бутандиола и алифатических диизоцианатов от длины цепи

исходного компонента (рис. 79). С увеличением длины метиленовой цепочки в полиуретанах и повышением нерегулярности строения цепи понижается их температура размягчения, улучшается растворимость и увеличивается гибкость пленок, полученных из этих соединений.

Полиуретаны отличаются незначительной гигроскопичностью, которая объясняется присутствием сложноэфирных групп в алифатической цепи полимера. С возрастанием числа  $\text{CH}_2$ -групп в цепи полимера водостойкость еще более увеличивается, но снижается химическая стойкость. Полиуретаны обладают высокой атмосферостойкостью, устойчивостью к воздействию кислорода воздуха и озона, кислот и щелочей.

Практическое применение для производства строительных материалов нашли линейные полиуретаны, полученные на основе гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола, типа ПУ-1, которые выпускаются нашей промышленностью.

Основные свойства линейных полиуретанов:

Плотность, $\text{кг/м}^3$	1170
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	176—180
Теплостойкость по Мартенсу, $^{\circ}\text{C}$	60
Коэффициент линейного расширения на $1^{\circ}\text{C}$	$(1,3—1,35)10^{-5}$
Водопоглощение за 24 ч, %	0,1
Удельная вязкость, $\text{кДж/м}^2$	50
Предел прочности, МПа:	
при сжатии	80—85
при растяжении	50—60
при изгибе	70—80
Твердость по Бринеллю, МПа	200—220

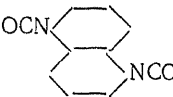
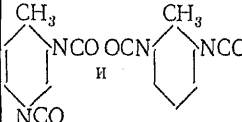
Твердые полимеры имеют цвет слоновой кости. Устойчивы к действию разбавленных минеральных и органических кислот, разбавленных щелочей, а также к ряду различных углеводов (алифатических, ароматических и хлорированных). Молекулярная масса этого типа полиуритана — 13 000—30 000. При литье под давлением дает усадку 1,0—1,2%. Методом литья под давлением при температуре 180—185 $^{\circ}\text{C}$  из этого полимера получают пленки, листовые материалы, пластины и различную арматуру. Изделия из полиуретанов могут работать длительное время при высокой влажности и температуре до 100—110 $^{\circ}\text{C}$  и отличаются стабильностью размеров.

Линейные полиуретаны на основе других диизоцианатов и гликолей применяют для изготовления лакокрасочных материалов, грунтов, клеев и т. д.

Полиуретаны на основе полиэфиров получили более широкое применение в строительстве (табл. 21).

Так, на основе толуилендиизоцианата и полиэфиров промышленностью выпускаются различные марки жестких и эластичных пенополиуретанов. На основе гексаметилендиизоцианата и полиэфиров, получаемых взаимодействием адипиновой кислоты и гликоля, изготавливают клеи, которые применяют для склеивания металлов

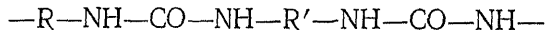
Области применения полиуретанов на основе изоцианатов и полиэфиров

Наименование изоцианатов	Химическая формула	Реакционная способность	Характеристика продуктов на основе изоцианатов и полиэфира	Область применения
Трифенилметан, 4,4,4-триизоцианат	$(\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$	Очень большая	Твердые, сильно сшитые	Клеи, лаки
1,5-нафтилдизоцианат		Умеренная	Твердые, гибкие	Пенопласты, пресс-материалы, замазки
Толуилдизоцианат		То же	То же	Пенопласты, клеи, лаки, пресс-материалы
1,6-гексаметилдизоцианат	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$	»	Гибкие, эластичные	Пенопласты, клеи

между собой и с рядом неметаллических материалов (стеклопластиковыми, древеснослоистыми пластиками и т. д.).

## 2. Полимочевины

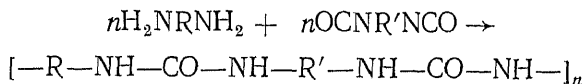
Полимочевины — продукт взаимодействия диизоцианатов с диаминами. Основная цепь полимера содержит мочевиные группы  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  и построена из структурных звеньев



где R и R' — алифатические, ароматические, ариалифатические или гетероциклические двухвалентные радикалы.

Полимочевины являются полиамидами угольной кислоты и получают следующими способами:

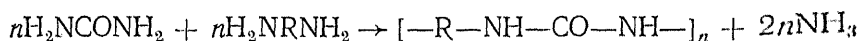
1. Взаимодействием диизоцианатов с диаминами



При этом атом водорода аминогруппы диамина мигрирует к атому азота изоцианатной группы. Реакция представляет собой ступенчатую полимеризацию и протекает на холоду без катализатора с высокой скоростью, приближаясь к скорости ионных реакций.

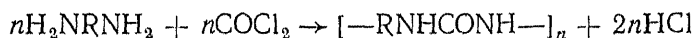
Она подчиняется тем же закономерностям, что и реакция образования полиуретанов при взаимодействии диизоцианатов с гликолями. Скорость реакции зависит от реакционной способности диаминов и диизоцианатов. Для получения полимочевины с высокой молекулярной массой реакцию проводят в присутствии растворителя (аcetона, бензола, хлорбензола, *μ*-крезола и т. д.) на холоду, завершая процесс при температуре кипения растворителя.

2. Взаимодействием мочевины или димочевины с диаминами



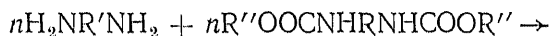
Реакцию осуществляют путем нагревания исходных компонентов в течение 10—15 ч до 150—250°C в растворе фенола или крезоло при атмосферном давлении или в вакууме.

3. Межфазовой поликонденсацией диаминов с фосгеном



Поликонденсация осуществляется при интенсивном смешивании водощелочного раствора диамина с раствором фосгена в органическом растворителе. Полимер образуется в виде мелкодисперсного порошка. Эту реакцию можно проводить на границе раздела двух жидких фаз: водощелочного раствора диамина и раствора фосгена в органическом растворителе, не смешивающемся с водой. На границе раздела мгновенно образуется пленка полимера, которую можно непрерывно удалять из сферы реакции.

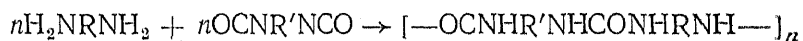
4. Конденсацией диаминов с диуретанами



5. Взаимодействием диаминов с производными угольной кислоты.

6. Нагреванием диаминов с сероокисью углерода COS при 100—250°C.

7. Действием воды на диизоцианат



Наиболее удобны 1 и 3 способы получения полимочевины.

Полимочевины — белые твердые кристаллические или аморфные продукты, почти нерастворимые в органических растворителях. Температура плавления — более 200°C, а ряд ароматических полимочевин — выше 300°C. Свойства полимочевины находятся в такой же зависимости от их химического строения, как и у полиуретанов. Так, алифатические полимочевины, содержащие четное число ме-

тиленовых групп между мочевиными группами, плавятся при более высокой температуре, чем полимочевины с нечетным числом  $\text{CN}_2$ -групп (см. рис. 82). Уменьшение числа метиленовых групп приводит к повышению температуры плавления и уменьшению растворимости и т. д. При действии сшивающих агентов, например формальдегида, или при нагревании линейные полимочевины способны превращаться в неплавкие пространственные полимеры за счет реакции подвижных атомов водорода в мочевиных группах.

Полимочевины пока не получили широкого применения для производства строительных материалов из-за недостаточной термостабильности и трудности переработки.

## ГЛАВА XVII

### ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Эпоксидные полимеры получили свое название по эпоксидным группам  $\text{—CH—CH—}$ , входящим в молекулу полимера. Простей-



шее эпоксидное соединение — окись этилена — обладает большой реакционной способностью. Полифункциональные эпоксидные соединения стали известны сравнительно недавно.

Промышленное производство эпоксидных полимеров стало возможным лишь после освоения метода синтеза эпихлоргидрина, являющегося наиболее простым эпоксидным соединением с дополнительной реакционноспособной группой в молекуле. Их производство начато сравнительно недавно — в 1948 г.

Отличная адгезия ко многим материалам, хорошие диэлектрические свойства, небольшая усадка при отверждении, высокая химическая стойкость способствовали широкому внедрению эпоксидных полимеров в различные области науки и техники.

#### 1. Сырье

Эпоксидные полимеры, содержащие две и более эпоксидные группы, получают как отверждением олигомеров, образующихся при взаимодействии эпихлоргидрина с веществами, имеющими две и более групп с подвижными атомами водорода (полиспиртами, полиаминами, фенолами и др.), так и обработкой надкислотами (надуксусной, надбензойной и др.) низкомолекулярных веществ, полимеров и сополимеров бутадиена с двойными связями. В основном эпоксидные олигомеры, выпускаемые промышленностью, получают в результате взаимодействия эпихлоргидрина и 4,4-диоксидифенилпропана.

**Эпихлоргидрин**, имеющий химическую формулу  $\text{CH}_2\text{Cl—CH—CH}_2$ , получают из глицерина или пропилена.



Из глицерина эпихлоргидрин готовят в две стадии. Вначале ки-



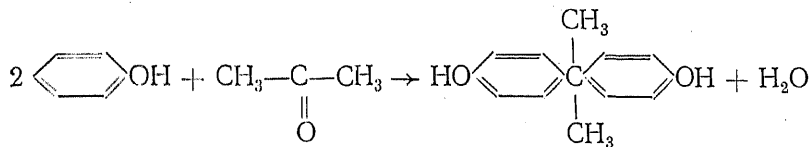
пятичением глицерина с соляной кислотой или галогенидами фосфора в ледяной уксусной кислоте получают дихлоргидрин глицерина, а затем при действии щелочи — эпихлоргидрин.

Синтез эпихлоргидрина из пропилена проводят путем его хлорирования в проточном реакторе при времени контакта в несколько секунд или при 500°C и давлении 18 МПа до аллилхлорида. Затем при взаимодействии с хлороватистой кислотой получают дихлоргидрин глицерина, который под действием щелочи превращается в эпихлоргидрин.

Эпихлоргидрин — бесцветная прозрачная жидкость, нерастворимая в воде, но растворимая в бензоле, толуоле, ацетоне, спирте и т. д. Температура кипения +118°C; плотность при 20°C — 1175—1185 кг/м<sup>3</sup>, показатель преломления  $n_{D}^{20}=1,4382$ .

Технический эпихлоргидрин должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в ГОСТ 12844—74.

4,4-диоксидифенилпропан получают из фенола и ацетона в присутствии серной или соляной кислот по схеме



Диоксидифенилпропан — кристаллический порошок белого цвета с температурой плавления +155°C.

## 2. Закономерности поликонденсации эпоксидных олигомеров

Эпоксидные олигомеры могут быть получены двумя способами:

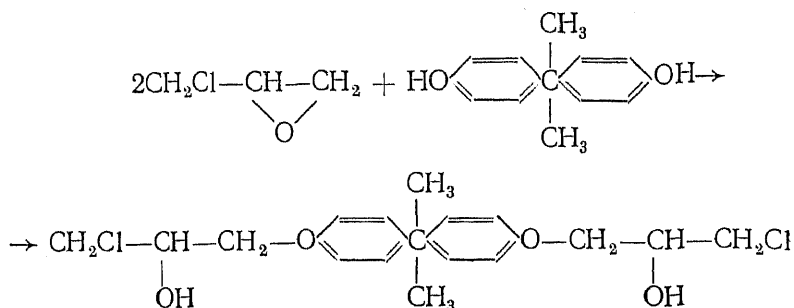
1. При взаимодействии эпихлоргидрина или дихлоргидрина с двух- и многоатомными фенолами, резорцином, анилином, фенольными олигомерами, аминами, гликолями и другими соединениями.

2. Прямым эпоксидированием ненасыщенных соединений надкислотами (надуксусной, надбензойной, моноадфталевой и др.).

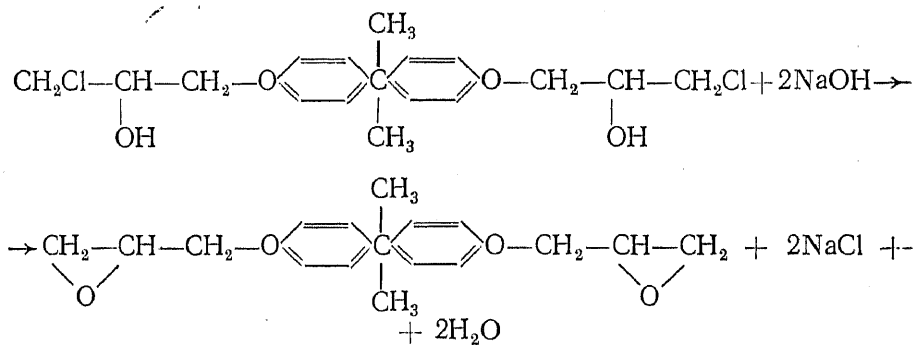
Первым способом в результате реакции с эпихлоргидрином получают: а) диэпоксидные олигомеры на основе дифенилпропана, получившие название диановых; б) полиэпоксидные олигомеры на основе феноло-альдегидных новолаков, получивших название эпоксиноволачных; в) эпоксидные олигомеры на основе резорцина и его производных; г) азотсодержащие эпоксидные олигомеры на основе циануровой кислоты, анилина, *n*-аминофенола и др.; д) алифатические эпоксидные олигомеры; е) галогеносодержащие эпоксидные олигомеры; ж) сложные диглицидиловые эфиры на основе дикарбоновых кислот.

Прямым эпоксидированием дициклопентадиена надуксусной кислотой получают диоксид дициклопентадиена ДДЦПД, монооксидвинилциклогексена МВЦГ, а также циклоалифатические эпоксидные олигомеры. Путем прямого эпоксидирования получают также полиэпоксидные олигомеры — эпоксидированный дивинил, эпоксидированный дивинилстирол и др.

Наибольшее значение для промышленности строительных материалов и строительства имеют диановые олигомеры. Реакция их образования протекает следующим образом. Вначале происходит взаимодействие эпихлоргидрина по эпоксидной группе с гидроксилами диоксидифенилпропана

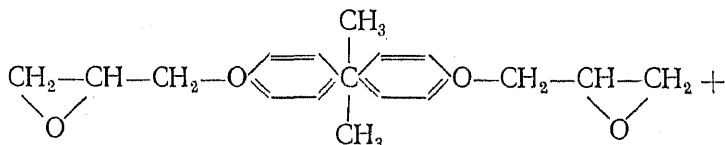


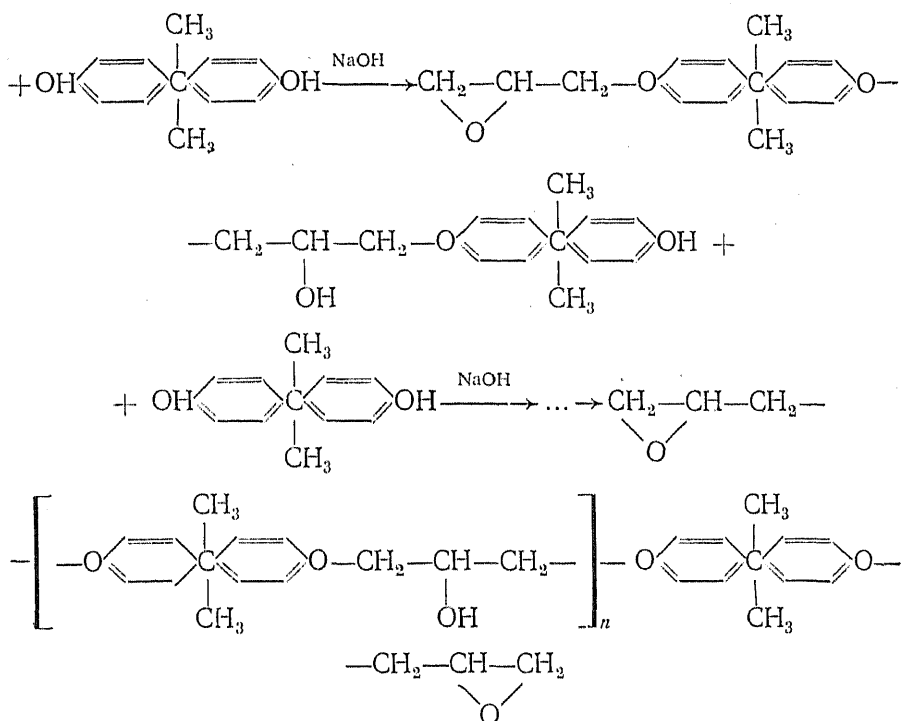
Эта реакция экзотермична (71,60 кДж/моль). Образовавшиеся продукты имеют вторичный гидроксил, находящийся в  $\alpha$ -положении к атому хлора. При таком сочетании функциональных групп происходит отщепление HCl под действием NaOH и образуется новая эпоксидная группа



Образование эпоксидной группы из хлоргидриновой представляет эндотермический процесс, требующий 117,7 кДж/моль. Так как некоторое количество тепла возникает в результате растворения и нейтрализации хлористого водорода, то в итоге реакция образования эпоксидных полимеров мало экзотермична — она сопровождается выделением только 17,5 кДж/моль тепла.

Дальнейшее взаимодействие первичных продуктов конденсации с диоксидифенилпропаном образует олигомер линейного строения





Эпоксидные олигомеры в неотвержденном состоянии представляют длинные полиэфирные цепи, в которых свободные гидроксильные группы находятся на значительном расстоянии друг от друга, а на концах имеются эпоксидные группы. Молекулярная масса неотвержденных эпоксидных олигомеров составляет 370—380.

В настоящее время нашей промышленностью производится низкомолекулярные (молекулярная масса 370—600), средномолекулярные (600—1500) и высокомолекулярные (1500—3800) диановые эпоксидные олигомеры, алифатические эпоксидные олигомеры с низкой вязкостью, азот- и галогеносодержащие, эпоксиноволачные и другие олигомеры.

### 3. Получение диановых эпоксидных олигомеров

Низкомолекулярные диановые эпоксидные олигомеры изготовляют из эпихлоргидрина (2 моля) и диоксидифенилпропана (1 моль) в присутствии едкого натра в виде 15%-ного раствора (2 моля).

Технологический процесс производства (рис. 80) состоит из следующих стадий: конденсации, промывки, фильтрации и сушки. В реактор 11 из нержавеющей стали, снабженный рамно-якорной мешалкой (30 об/мин), рубашкой для обогрева и охлаждения и холодильником 9, из мерника 6 поступает эпихлоргидрин и при пере-

мешивании под вакуумом — дифенилпропан. Смесь подогревают до 60°C и постепенно подают концентрированный водный раствор едкого натра из мерника 7. Поликонденсацию проводят при 75—78°C в течение 4—5 ч.

После окончания процесса реакцию смесь охлаждают и при 50°C отгоняют эпихлоргидрин под вакуумом в приемник 8.

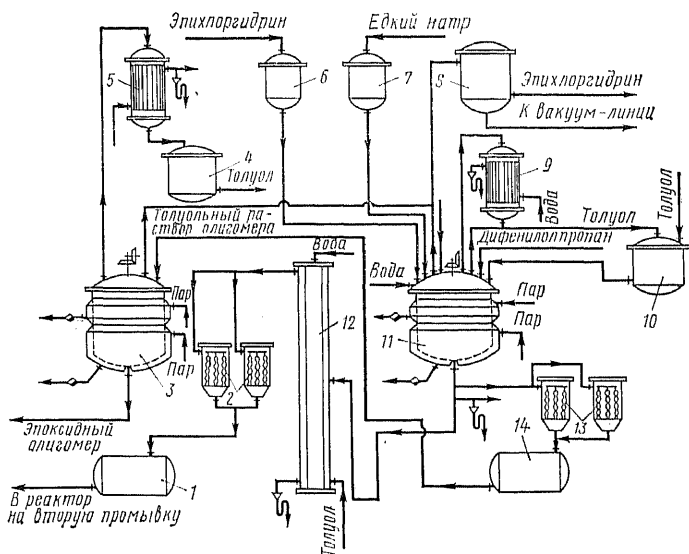


Рис. 80. Схема получения эпоксидных олигомеров периодическим методом

Полученный олигомер отмывают от хлористого натрия и продуктов побочных реакций смесью толуола (200 мас. ч.) и воды (325 мас. ч.) при 60—70°C. После расслоения нижний прозрачный водо-солевой слой сливают в систему очистки сточных вод. Промежуточный слой представляет собой водотолуольную эмульсию олигомера и побочных продуктов. Для выделения олигомера промежуточный слой сливают в отстойно-промывную колонну 12. Олигомер экстрагируют толуолом, который подают в нижнюю часть колонны. В верхнюю часть колонны заливают воду. После отстаивания толуольный раствор олигомера из колонны пропускают через фильтры 2 в приемник 1, а затем на вторую промывку в реактор 11, где находится основное количество толуольного раствора олигомера. При наличии хлора в толуольном растворе олигомера производят дегидрохлорирование (омыление). Для этого олигомер обрабатывают водным раствором щелочи при перемешивании в течение 1 ч при 80—90°C. После отстаивания водо-солевой слой сливают в систему очистки сточных вод, а промежуточный слой — в отстойно-промывную колонку 12.

Вторую промывку толуольного раствора олигомера производят путем добавления свежей порции водно-толуольной смеси при перемешивании содержимого реактора при 60—70°C. По окончании перемешивания щелочь нейтрализуют двуокисью углерода, подаваемой из баллона. После отстаивания и слива из реактора нижнего и промежуточного слоев содержимое реактора подогревают до

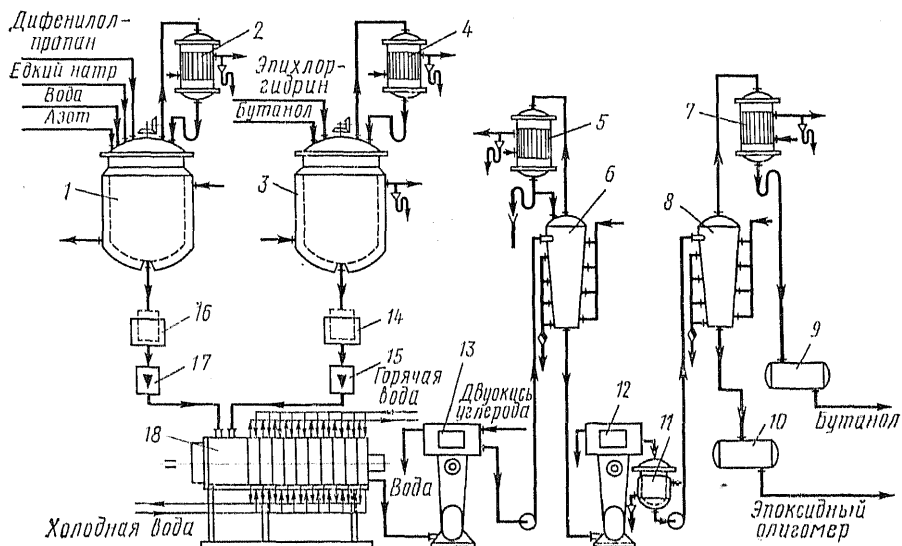


Рис. 81. Схема получения эпоксидных олигомеров непрерывным методом

120°C, переключают холодильник 9 на прямой и отгоняют азотропную смесь толуол-вода для обезвоживания толуольного раствора олигомера. Конденсат собирают в емкость 10. Окончание отгонки воды определяют по прозрачности пробы толуола. Толуольный раствор олигомера из реактора самотеком поступает через фильтры 13 в приемник 14, а затем насосом перекачивается в аппарат 3 для отгонки толуола.

Толуол отгоняют при 115—120°C и остаточном давлении не менее 78 кПа. Пары толуола конденсируются в холодильнике 5 и конденсат поступает в сборник 4. Готовый продукт, содержащий не более 2% летучих, в горячем состоянии сливают через латунную сетку в оцинкованные, луженые или алюминиевые бидоны.

По непрерывной схеме эпоксидные олигомеры получают поликонденсацией в растворе и на поверхности раздела двух несмешивающихся фаз. Технологический процесс производства эпоксидного олигомера по непрерывной схеме (рис. 81) состоит из следующих стадий: приготовления растворов дифенилолпропана и эпихлоргидрина, поликонденсации, отделения олигомера, его нейтрализации и сушки. Раствор дифенилолпропана готовят в аппарате 1, выпол-

ненном из нержавеющей стали и снабженном пропеллерной мешалкой, рубашкой и обратным холодильником 2. В аппарат сначала поступает вода, в которой при перемешивании растворяется щелочь, а затем дифенилпропан при 75—78°C. Полученный раствор фильтруется на фильтре 16 и через дозатор 17 подается на поликонденсацию.

Растворение эпихлоргидрина в бутаноле производится в эмалированном аппарате 3, снабженном якорной мешалкой, рубашкой и обратным холодильником 4. Температура растворения равна 20—30°C. Полученный раствор фильтруется через фильтр 14, проходит дозатор 15 и также подается на поликонденсацию. Поликонденсация проводится в горизонтальном многосекционном аппарате 18, снабженном мешалкой (ротором) с переменной частотой вращения. В каждую секцию подается горячая или холодная вода в зависимости от заданных условий процесса. По окончании поликонденсации реакционная смесь из реактора непрерывно поступает на разделение и нейтрализацию.

Отделение раствора олигомера от водной фазы осуществляется на непрерывно действующем отстойнике 13. Олигомер на выходе из отстойника нейтрализуется двуокисью углерода и подается в циклонный аппарат 6, в котором при азеотропной дистилляции происходит высаживание солей. Затем в отстойнике 12 раствор олигомера отделяется от воды и азеотропной смеси, отфильтровывается от выпавших солей на фильтре 11 и подается на отгонку бутанола в аппарат 8. Готовый эпоксидный олигомер сливается в сборник 10.

Низкомолекулярные олигомеры с молекулярной массой до 450 можно изготавливать из смеси, содержащей 4 моля эпихлоргидрина и 1 моля диоксидифенилпропана, для чего в смесь этих веществ, нагретую до 80°C, для начала реакции конденсации вводят небольшое количество раствора щелочи. Температура в реакторе повышается до 95—100°C, затем вводится раствор щелочи с такой скоростью, чтобы рН среды не превышала 10. Олигомерный слой (раствор образовавшегося эпоксидного олигомера) отделяют от нижнего водяного слоя и подвергают вакуум-разгонке. Удаляется непрореагировавший эпихлоргидрин, взятый с избытком, и вода. При 170°C и разрежении 5,2—7,8 кПа процесс прекращают и после отстаивания олигомер отделяют от NaCl.

Эпоксидные олигомеры средней молекулярной массы (600—1500) получают из эпихлоргидрина (2 моля) и диоксидифенилпропана (1 моль) в присутствии 2 молей едкого натра. Поликонденсацию проводят в реакторе при 95—100°C. Молекулярная масса получаемого олигомера зависит от скорости введения эпихлоргидрина в раствор диоксидифенилпропана в водной щелочи. Быстрое влияние эпихлоргидрина приводит к получению олигомера с молекулярной массой 600—750, а более медленное — к ее повышению до 1500. Олигомер отмывается от NaCl горячей водой при 90°C и после 8—10 промывок сушится при разрежении 1,3 кПа при 150°C.

Эпоксидные олигомеры средней молекулярной массы могут

быть также получены сплавлением низкомолекулярного олигомера с диоксидифенилпропаном при 170—180°C в течение 3—4 ч.

Получение высокомолекулярных диановых эпоксидных олигомеров с молекулярной массой 1500—3800 может быть достигнуто только сплавлением низкомолекулярных эпоксидных олигомеров с диоксидифенилпропаном при 200°C в течение 1,5—2 ч. В результате сплавления эпоксидных олигомеров с диоксидифенилпропаном не происходит образования каких-либо побочных продуктов, так как для этой цели применяют чистые низкомолекулярные олигомеры. Поэтому полученный олигомер не требует промывки.

#### 4. Получение других видов эпоксидных олигомеров

Алифатические эпоксидные олигомеры могут быть получены на основе различных гликолей (этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,3- и 1,4-бутандиола, 1,6-гександиола) и многоатомных спиртов (глицерина, триметилпропана, пентаэритрита) путем их конденсации с эпихлоргидрином.

При одностадийном способе получения реакция поликонденсации проводится в безводной среде в присутствии сухой щелочи. Двухстадийный способ заключается в конденсации гликолей или многоатомных спиртов с эпихлоргидрином сначала в присутствии катализатора Фриделя—Крафта, а затем при добавке алюмината натрия. На первой стадии образуются полихлоргидриновые эфиры, а на второй — полиглицидиловые эфиры.

Азотсодержащие эпоксидные олигомеры получают конденсацией эпихлоргидрина с циануровой кислотой с последующим дегидрохлорированием едким натром (марки ЭЦ) или с анилином в щелочной среде (марки ЭА). Их получают так же путем конденсации эпихлоргидрина с *n*-аминофенолом (УП-610), бис(хлоргидрин)анилина с формальдегидом в присутствии соляной кислоты с последующим дегидрохлорированием едким натром (УП-622), а также конденсацией эпихлоргидрина с  $\alpha$ -нафтиламином.

Галоидосодержащие эпоксидные олигомеры, обладающие пониженной горючестью, получают путем конденсации эпихлоргидрина с дифенилпропаном в присутствии трехфтористого бора с последующим дегидрохлорированием едким натром (олигомер марки УП-614 с содержанием 6—9% эпоксигрупп и 18—22% органического хлора) и с тетрабромдифенилпропаном в присутствии щелочи (марки УП-631 с содержанием органического брома 45—48%). Галоидосодержащие олигомеры получают также взаимодействием эпихлоргидрина и хлорсодержащего ароматического полиамина с дегидрохлорированием едким натром (марка ЭХД с содержанием органического хлора 13—15%) или дегидрохлорированием хлорсодержащих полиэфиров, полученных взаимодействием эпихлоргидрина с водой в присутствии катализатора — активированной глины «кил» (марка Э-181 с содержанием органического хлора 15—20% и эпоксигрупп 25—30%).

Эпоксिनволачные олигомеры представляют собой продукты

конденсации эпихлоргидрина с новолачными феноло-формальдегидными олигомерами различной молекулярной массы. На основе резорцина и его производных получают эпоксидные олигомеры с повышенной механической прочностью и теплостойкостью. Их получают взаимодействием эпихлоргидрина с резорцином (марки УП-637), с фурфурилрезорцином (марки УП-635) в щелочной среде.

Промышленность выпускает также сложные диглицидиловые эфиры, получаемые взаимодействием эпихлоргидрина с дикарбоновыми кислотами, например диглицидиловый эфир метилтетрагидрофталиевой кислоты (олигомер марки УП-640) и циклоалифатические эпоксидные олигомеры, например диоксид циклического ацетала, получаемого конденсацией  $\Delta^3$ -тетрагидробензолальдегида с 1,1-бис (гидроксиметил)-циклогексенон-3 (олигомер марки УП-612) или диоксид дициклопентадис, представляющий продукт взаимодействия дициклопентадиена с водной надуксусной кислотой.

## 5. Модифицированные эпоксидные олигомеры

Для улучшения технологических, физико-механических, эксплуатационных и других свойств эпоксидных олигомеров производят их модификацию. Различают два способа модификации. К первому относятся олигомеры, получаемые путем химического взаимодействия немодифицированных эпоксидных олигомеров с реакционноспособными модификаторами (химическая модификация). Для этого в низко- или среднемoleкулярные диановые эпоксидные олигомеры, находящиеся в реакторе, при 95—200°C вводят полиорганосилоксаны или реакционноспособные олигоэфиры (например, МГФ-9). По второму типу модифицированные эпоксидные олигомеры получают, смешивая при 50—150°C с разбавителями, пластификаторами, тиоколами, наполнителями, а также путем смешения различных эпоксидных олигомеров между собой.

## 6. Свойства, способы отверждения и применение эпоксидных полимеров

В настоящее время промышленность выпускает большое количество различных марок эпоксидных олигомеров: а) диановые — ЭД-8, ЭД-10, ЭД-14, ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22 (ГОСТ 10587—76) (цифра указывает нижний предел нормы содержания эпоксидных групп), а также Э-40, Э-44, Э-49; б) эпоксиноволачные — ЭН-6, УП-546, УП-642, ЭТФ и др.; в) на основе резорцина и его производных — УП-63, УП-635, УП-637; г) азотсодержащие — ЭЦ, ЭА, УП-610, УП-622 и др.; д) алифатические — МЭГ-1, ДЭГ-1, ТЭГ-1, ЭЭТ-1, Э-181 и др.; е) галогенсодержащие — УП-631, УП-614, Э-181, ЭДХ и др.; ж) сложные диглицидиловые эфиры — УП-640 и др.; з) циклоалифатические — УП-612, УП-631 и др.

Как уже отмечалось, наибольшее значение для строительной



техники имеют диановые эпоксидные олигомеры, свойства которых приведены в табл. 22.

Таблица 22

Основные свойства диановых эпоксидных олигомеров

Наименование	Э-22	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-14	ЭД-10	ЭД-8
Внешний вид	Низко-вязкая прозрачная	Вязкая прозрачная	Высоковязкая прозрачная		Твердая прозрачная	
Цвет по железо-кобальтовой шкале, не более	4—6	4—12	6—10	10	и следов воды 6	
Содержание, %:	Без видимых механических включений					
эпоксидных групп, не более	22,1—23,5	19,9—22,0	16,0—18,0	13,9—15,9	10,0—13,0	8,0—10,0
общего хлора	0,50—0,60	0,50—0,90	0,50—0,60	0,60	0,60	0,60
гидроксильных групп	1,0	1,7	2,5	3,0	4,0	5,5
летучих веществ	0,40	0,50—0,90	0,20—0,60	0,60	0,60	0,60
Динамическая вязкость, Па·с:						
при 25°C	7—12	12—25	—	—	—	—
при 50°C	—	—	—	3—20	20—40	—
Условная вязкость по шариковому вискозиметру при 50°C, с	—	—	35—65	15—100	—	—
Условная вязкость с отвердителем по шариковому вискозиметру при 100°C, не более, с	10	10	20	20	50	60
Время желатинизации с отвердителем, не менее, ч	9,0	5,0—4,0	3,0	2,5	2,0	2,0
Плотность при 25°C, кг/м <sup>3</sup>	1165	1166	1155	1155	—	—
Молекулярная масса	390	390—430	480—540	540—620	660—860	860—1100

Алифатические эпоксидные олигомеры имеют низкую молекулярную массу (170—460) и вязкость (0,25—1,25 Па·с) и значительное содержание эпокси групп (19—33%). Поэтому их применяют для разбавления диановых эпоксидных полимеров.

В последнее время большое внимание уделяется созданию эпоксидных материалов с пониженной горючестью. Промышленностью выпускаются галогеносодержащие олигомеры, которые по структуре не отличаются от диановых, но содержат в цепи атомы галоген-

нов, которые обеспечивают пониженную горючесть отвержденных композиций. Их показатели приведены в табл. 23.

Таблица 23

Основные свойства галогеносодержащих эпоксидных олигомеров

Наименование	УП-614	УП-631	ЭХД	Э-181
Динамическая вязкость, не более, Па·с:				
при 25°C	—	—	—	0,8
при 40°C	160	—	—	—
Содержание, %:				
эпоксидных групп	6—9	9	25—30	25—30
органического хлора	18—22	—	13—15	15—20
органического брома	—	45—48	—	—

Эпоксидные олигомеры на основе диоксифенилпропана представляют собой термопластичные продукты, имеющие цвет от желтого до коричневого и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Хорошо растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане и хлорбензоле; лучше — в метилэтилкетоне, метилциклогексане, диацетановом спирте. Низкомолекулярные олигомеры растворяются также в спирте и ароматических углеводородах. Растворы и расплавы этих олигомеров могут храниться длительное время без изменений.

Наличие в молекуле олигомера эпоксидных и гидроксильных групп, способных реагировать со многими веществами, в зависимости от функциональности этих веществ дает возможность получать либо модифицированные термопластичные полимеры, либо отвержденные полимеры, характеризующиеся неплавкостью и нерастворимостью.

При введении в ди- и полифункциональные эпоксидные соединения ряда веществ, называемых отвердителями, происходит их отверждение, т. е. переход в неплавкое нерастворимое состояние. Функциональные группы олигомеров (эпоксидные и гидроксильные) вступают во взаимодействие с реакционноспособными группами отвердителей. В отличие от других типов синтетических олигомеров эпоксидные олигомеры отверждаются без выделения побочных продуктов, поэтому изделия из них имеют минимальную усадку (0,3—2%) и могут быть получены путем свободной отливки в формы без применения дорогостоящего оборудования.

В качестве отвердителей применяют:

1. Продукты основного характера: различные ди- и полифункциональные алифатические и ароматические амины, низкомолекулярные полиамидные олигомеры и различные производные аминов. Отверждение начинается при умеренных температурах (18—20°C); для завершения процесса необходима термообработка при 60—

120°C в течение 10—14 ч. Наиболее активны ди- и полифункциональные алифатические амины. Реакция отверждения в их присутствии сопровождается выделением тепла. Продукты, отвержденные алифатическими аминами, имеют теплостойкость до 120°, а ароматическими до 160°C.

В качестве аминных отвердителей применяют: полиэтиленполиамин, этилендиамин, гексаметилендиамин, диэтилентриамин,  $\mu$ -фенилендиамин, дициандиамида и некоторые другие амины, добавляемые к полимеру в количестве 5—16%. При взаимодействии аминов с эпоксидными олигомерами происходит разрыв эпоксидного кольца и присоединение амина. Этот процесс не сопровождается выделением каких-либо веществ, благодаря чему происходит лишь минимальная усадка олигомера. Весьма перспективно применение для строительных целей аминофенольного отвердителя (АФ-2), позволяющего отверждать эпоксидные олигомеры в условиях повышенной влажности и под водой.

Полиэтиленполиамин и этилендиамин применяют для отверждения эпоксидных олигомеров на холоду или до температуры не выше 60°C.

Диэтилентриамин пригоден для отверждения при нормальных и повышенных температурах. При холодном отверждении требуется 10—15 мас. ч. Полное отверждение твердого эпоксидного олигомера с 6% диэтилентриаминна происходит при 25°C за 5 сут, при 70°C — за 2 ч, а при 150°C — за 30 мин.  $\mu$ -Фенилендиамин и дициандиамида позволяют производить отверждение при 160°C.

Необходимое количество аминного отвердителя рассчитывают по формуле

$$x = \frac{\mathcal{E}(M/n)}{43} k,$$

где  $\mathcal{E}$  — содержание эпоксидных групп в олигомере, %;  $M$  — молекулярная масса амина;  $n$  — количество атомов водорода в первичных и вторичных аминных группах; 43 — молекулярная масса эпоксидной группы;  $k = 1,2 \div 1,4$  — коэффициент, определенный экспериментально и зависящий от природы взятого амина.

В случае использования полиэтиленполиаминов (ПЭПА) расчет проводят по диэтилентриамину (ДЭТА), содержащему 5 атомов водорода в аминных группах. В этом случае  $M/n = 103/5 = 20,6$ . В последнее время в качестве аминных отвердителей стали применять низкомолекулярные полиамиды, имеющие ряд преимуществ по сравнению с другими аминами: они совмещаются с эпоксидными олигомерами в широких пределах, увеличивают жизнеспособность композиции, неокислены, экзотермический эффект при отверждении низкомолекулярными полиамидами невелик. Кроме того, при применении отвердителей этого типа возможно получение отливок от твердых и жестких до мягких резиноподобных без введения пластификаторов (при различных количествах вводимого отвердителя). Полученные отливки имеют малую усадку, хорошо обрабатываются резанием.

Низкомолекулярные полнамиды представляют собой продукты конденсации различных фракций ПЭИА с димеризованными метиловыми эфирами жирных кислот льняного, соевого, таллового масла и полимеризующих эфиров жирных кислот льняного масла и этиленгликоля.

2. Продукты кислого характера — ангидриды ди- и поликарбоновых кислот отверждаются при 120—200°C. Для снижения температуры и ускорения процесса отверждения применяют ускорители — различные третичные амины, тиосирты и меркаптаны (в количестве 0,1—1%). Отвержденные продукты имеют теплоустойчивость в пределах 140—250°C, высокие показатели физико-химических и диэлектрических свойств; они масло-, бензо- и водостойки, обладают хорошей адгезией ко многим материалам.

В качестве отвердителей эпоксидных олигомеров можно также применять олигомеры: феноло-формальдегидные (СФ-010), анилин-по-феноло-формальдегидные (СФ-340), резорцино-формальдегидные. Феноло-формальдегидные олигомеры поволочного и резольного типа отверждают эпоксидные при повышенных температурах.

Техническое применение в качестве отвердителей находят шавелевая кислота (для получения тепло- и химически стойких лаков) и ангидриды: малеиновый, метилтетрагидрофталевый, тетрагидрофталевый, фталевый и хлорэндиковый или их смеси. При реакции спиртовых групп эпоксидного олигомера с ангидридами также не происходит образования побочных продуктов. Процесс присоединения ангидрида сопровождается выделением тепла, но протекает более медленно, чем в случае применения полнамидов. Поэтому ангидриды применяют в качестве отвердителей при производстве крупных формованных строительных изделий, от которых требуется точное сохранение размеров.

Расчет нужного для отверждения количества ангидрида проводят по формуле

$$x = \frac{\mathcal{E}M}{43} k,$$

где  $\mathcal{E}$  — содержание эпоксидных групп в олигомере, %;  $M$  — молекулярная масса ангидрида; 43 — молекулярная масса эпоксидной группы;  $k=0,85\div 1,20$  — коэффициент, зависящий от типа взятого отвердителя (определенный экспериментально).

Для ускорения реакции отверждения рекомендуется вводить ускорители — диметиламин (ДМА) — 0,05—0,5 мас. ч. и триэтиламин (ТЭЛ) — 0,1—1 мас. ч. на 100 мас. ч. олигомера, а также тиоколы и тиосирты. В этом случае коэффициент  $k$  в приведенной выше формуле равен 1.

При получении лаковых покрытий, отличающихся высокой стойкостью к действию кислот и щелочей, и при изготовлении слоистых пластиков, обладающих повышенной термостойкостью, в качестве отвердителей применяют резольные феноло-формальдегидные или крезоло-формальдегидные олигомеры в количестве 25—40%.

Молекулярная масса исходного олигомера в значительной сте-

пени определяет свойства отвержденных продуктов. Практикой установлено, что низкомолекулярные олигомеры лучше всего применять в качестве клеев для изготовления литевых продуктов и слоистых пластиков, а более высокомолекулярные — для приготовления лаков.

Гидроксильные группы в макромолекуле обеспечивают хорошую адгезию эпоксидных полимеров к разнообразным материалам. Эпоксидные полимеры стойки к действию соляной и серной кислот средней и низкой концентрации, к щелочам и растворителям. Они обладают высокими диэлектрическими показателями, хорошей теплостойкостью и водостойкостью.

Эпоксидные полимеры имеют небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга. Поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого полимеры менее хрупки и имеют более высокую прочность при изгибе (100 МПа) и высокую ударную вязкость по сравнению, например, с феноло-формальдегидными полимерами. На физико-механические свойства эпоксидных полимеров и материалов на их основе значительное влияние оказывает тип отвердителя, а также вид и количество наполнителя.

Важнейшая область применения эпоксидных полимеров — клеи для склеивания стекла, керамики, дерева, металлов, бетона, пластических масс и т. д. Клеевой шов устойчив к действию воды, неполярных растворителей, кислот и щелочей. Он характеризуется высокой механической прочностью (особенно на срез) и устойчивостью к вибрационным нагрузкам. Эпоксидные полимеры применяют для изготовления компаундов (композиций, состоящих из эпоксидного олигомера, наполнителя и отвердителя), из которых формуют различные изделия, в качестве связующего при изготовлении стеклопластиков, получения лакокрасочных покрытий и пенопластов.

## ГЛАВА XVIII

### ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

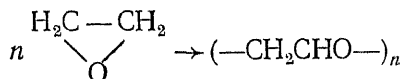
Впервые полиэфирный полимер был получен при взаимодействии глицерина и винной кислоты Берцелиусом в 1847 г. Промышленное производство полиэфиров началось в 1920 г. в США, Англии и Германии.

В зависимости от строения цепи различают полиэфирные простые, содержащие в макромолекуле простую эфирную связь  $—C—O—C—$ , и сложные, содержащие связь  $—CO—O—$ . Кроме этого, эфиры бывают карбоцепные, у которых эфирные группировки находятся в боковой цепи, и гетероцепные, имеющие эфирные группировки в основной цепи макромолекулы.

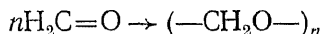
Гетероцепные полиэфиры могут быть разбиты на три группы: полиэфиры с алифатическим, ароматическим и с гетероциклическим звеньями.

Простые полиэфиры получают следующими методами:

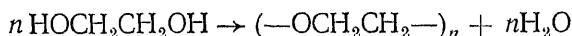
1) полимеризацией неустойчивых окисей альдегидов



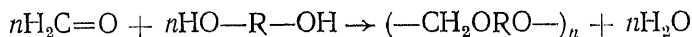
2) полимеризацией альдегидов



3) отщеплением воды от многоатомных спиртов



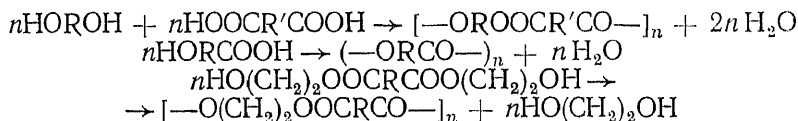
4) взаимодействием альдегидов с двухатомными спиртами



5) взаимодействием эпихлоргидрина или дихлоргидрина с многоатомными спиртами или фенолами (см. гл. XII).

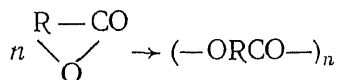
Сложные эфиры получают:

1. Поликонденсацией соединений, способных образовать сложные эфирные связи:

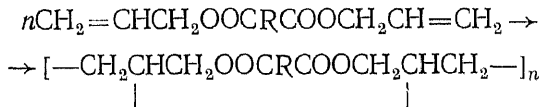


При использовании бифункциональных соединений получают линейные полиэфиры. Взаимодействие соединений, функциональность которых больше двух, приводит к образованию полиэфиров разветвленного или трехмерного строения. В поликонденсацию помимо многоатомных спиртов и карбоновых кислот могут вступать их производные (эфиры, ангидриды, хлорангидриды, алкоголяты и др.). В зависимости от вида карбоновой кислоты получаемые полимеры могут быть с насыщенным или ненасыщенным (содержащим реакционноспособные двойные связи) звеном.

2. Гидролитической полимеризацией циклических эфиров



3. Полимеризацией ненасыщенных эфиров по радикальному механизму



Исходя из технологических особенностей производства и вида применяемого сырья, сложные полиэфиры можно разделить на линейные и ненасыщенные полиэфиры, поликарбонаты и алкидные полимеры.

## 1. Простые полиэфиры

Из простых полиэфиры, имеющих общую формулу  $\text{HO}-(\text{—R—O—})_n\text{—H}$ , наибольший интерес для производства строительных материалов и изделий представляют полиформальдегид (полиоксиметилен) и пентапласт (хлорированный полиэфир).

**Получение полиформальдегида.** Сырьем для получения полиформальдегида служит газообразный формальдегид, получаемый из  $\alpha$ -полиоксиметилена путем деполимеризации при  $160\text{—}180^\circ\text{C}$  и последующей очистки от примесей и влаги. Технологический процесс производства полиформальдегида включает полимеризацию формальдегида и стабилизацию полимера. Так как полимеризация формальдегида протекает по ионному механизму согласно уравнению  $n\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \dots\text{—CH}_2\text{—O—}[\text{—CH}_2\text{—O—}]_n\text{—CH}_2\text{—O—}\dots$  и легко инициируется различными соединениями, то в качестве катализаторов можно применять амины, аминокислоты, арсины, фосфины, соли щелочных металлов и т. д.

Полимеризация проводится в интервале температур от  $-20$  до  $50^\circ\text{C}$  в зависимости от типа и количества катализатора; скорость подачи формальдегида в реактор должна соответствовать скорости образования полимера, который выделяется из реакционной массы в виде белого порошка.

Для повышения термической стойкости полиформальдегида и предотвращения старения полимера при хранении и эксплуатации проводят ацетилирование концевых гидроксильных групп уксусным ангидридом, а также вводят различные стабилизаторы (ароматические амины, фенолы, гидразины, соли, окислы металлов и др.).

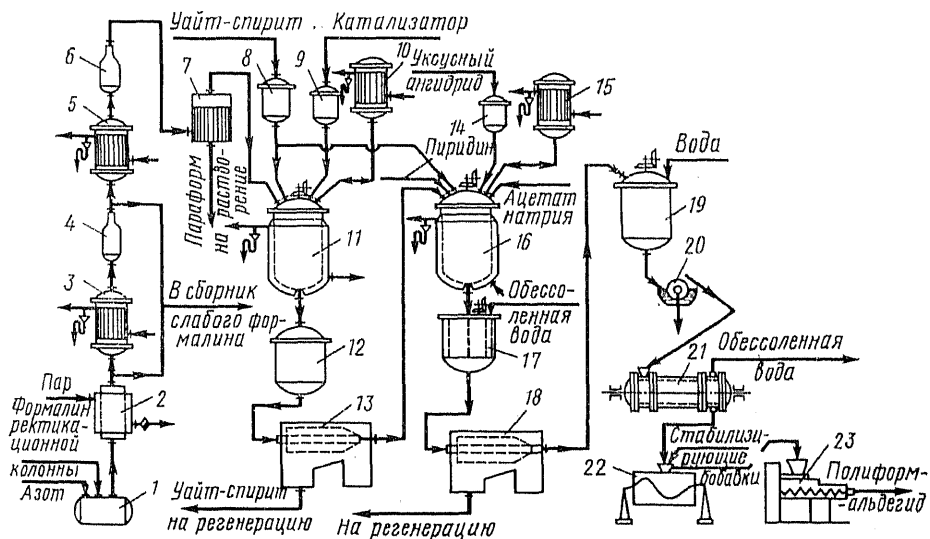


Рис. 82. Схема получения полиформальдегида (гомополимера)

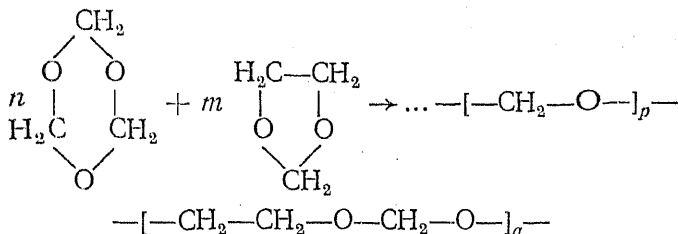
Технологический процесс производства полиформальдегида по непрерывному методу (рис. 82) состоит из следующих стадий: подготовки формалина, получения и очистки газообразного формальдегида, полимеризации формальдегида, ацетилирования полиформальдегида, промывки и сушки полиформальдегида, стабилизации и грануляции. Подготовка формалина заключается в обезметанолении и концентрировании технического формалина под вакуумом в ректификационных колоннах тарельчатого типа. Формалин с концентрацией 50—60 г/100 мл из ректификационной колонны поступает в сборник концентрированного формалина 1, откуда подается в обогреваемый паром испаритель 2 для получения газообразного формальдегида. Полученный формальдегид отделяется от жидкой фазы в холодильниках 3, 5, газоотделителях 4, 6 и поступает на очистку. Очистка формальдегида производится методом вымораживания (или с помощью молекулярных сит). Формальдегид подается в вымораживатель 7, представляющий собой кожухотрубный теплообменник, трубчатка которого охлаждается водой или рассолом, а верхняя часть обогревается паром, подаваемым под давлением. Газообразный формальдегид, проходя по охлажденным трубам вымораживателя, частично полимеризуется, связывая воду и другие примеси. Твердый олигомер (параформ) в количестве 25—40% от массы формальдегида оседает на стенках труб и по мере накопления снимается при помощи специального приспособления. Параформ растворяют в воде и образующийся при этом формалин подают в ректификационную колонку для концентрирования. Чистый газообразный формальдегид, содержащий около 99% мономера, идет на полимеризацию (полимеризатор 11). Полимеризация проводится в среде уайт-спирита, непрерывно поступающего из сборника 8 в количестве, необходимом для получения пульпы с 10—12%-ной концентрацией полимера. В качестве катализатора применяется раствор стеарата кальция и уайт-спирита, который поступает из емкости 9. Полимеризатор 11 представляет собой цилиндрический аппарат с рубашкой, снабженной пропеллерной мешалкой и холодильником 10. Полимеризация протекает при температуре 40—50°C.

Пульпу полимера в уайт-спирите подают в приемник 12, откуда перекачивают на центрифугу 13. Отжатый полиформальдегид поступает на ацетилирование, а уайт-спирит — на регенерацию. Ацетилирование проводится в ацетиляторе 16 уксусным ангидридом, поступающим из емкости 14, в присутствии ацетата натрия и пирридина в среде уайт-спирита. Продолжительность ацетилирования при 135—140°C составляет 4 ч. По окончании ацетилирования реакционная смесь охлаждается в холодильнике 15 до 30°C, самотеком сливается в мутильник 17 и далее поступает на центрифугу 18 для отделения полимера от маточника. Полиформальдегид подается в промыватель 19, в котором его многократно промывают до нейтральной реакции промывных вод. Промыватель снабжен мешалкой и фильтровальными патронами для отсасывания промывной воды.



Промытый полимер передается на вакуум-барабанный фильтр 20 и затем в гребковую вакуум-сушилку 21, обогреваемую паром. Сушка проводится при 70°C и остаточном давлении 78—91 кПа в течение 24—28 ч. Остаточная влажность 0,2%. Высушенный полиформальдегид подают на стабилизацию. Стабилизация производится в смесителях 22 в течение 1—1,5 ч. На 100 мас. ч. полиформальдегида вводят в смеситель дифениламина — 2 мас. ч., двуокиси титана — 0,4 мас. ч., полиамида ПА-54—1—2 мас. ч. Готовый полиформальдегид передают на грануляцию 23.

Сополимеризацию триоксана (около 94%) с 1,3-диоксоланом (до 6%) проводят в присутствии катализатора — бутилэфирата трехфтористого бора в среде бензина



Наличие в цепи полиоксиметилена звеньев —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—, устойчивых к термической деструкции, повышает стабильность сополимера. Стабильность сополимера повышается при обработке его аммиаком при 140—150°C, в результате которой отщепляется формальдегид и происходит блокировка концевых групп.

Исходным сырьем для производства триоксана служит концентрированный (до 60%) безметанольный формалин (катализатор — серная кислота). Диоксолан получают из формальдегида и этилен-

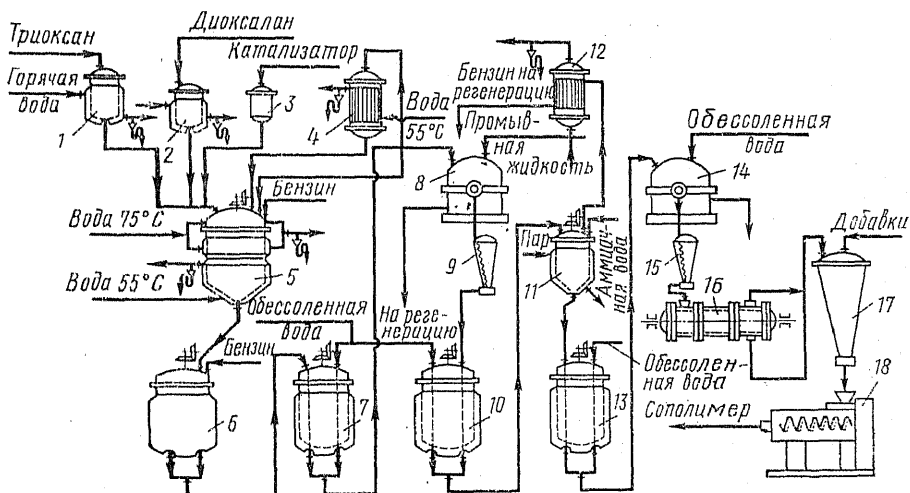


Рис. 83. Схема получения полиформальдегида (сополимера)

гликоли (катализатор — бисульфат натрия). Дибутилэфират трехфтористого бора готовят путем донасыщения дибутилового эфира трехфтористым бором с последующей перегонкой эфирата под вакуумом.

Технологический процесс производства состоит из следующих стадий: получения растворов триоксана, диоксолана и катализатора в экстракционном бензине, сополимеризации триоксана с диоксоланом, промывки нестабилизированного сополимера, стабилизации, промывки, сушки и грануляции стабилизированного сополимера, регенерации маточного и промывных растворов (рис. 83). Растворы триоксана (50%-ный), диоксолана (10%-ный) и катализатора (3%-ный) через мерники 1, 2 и 3 подают на сополимеризацию в полимеризатор 5. Процесс протекает при 65°C и остаточном давлении 65—78 кПа. Степень конверсии триоксана 35% и более (в зависимости от типа катализатора).

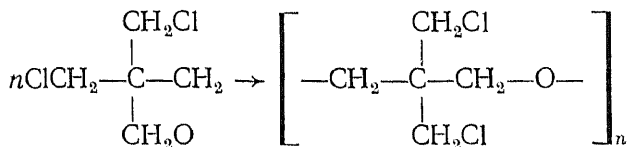
Поскольку процесс является экзотермическим, отвод тепла реакции осуществляется частично за счет испарения бензина, а частично через рубашку полимеризатора. Температура воды, подаваемой через рубашку и в обратный холодильник 4, должна быть не ниже 55°C (более холодная вода может вызвать кристаллизацию триоксана на стенках аппаратов). В верхнюю рубашку для предотвращения высаждения возгоняющегося триоксана (температурой плавления 62°C) подают воду, нагретую до 75°C. По достижении заданной степени конверсии реакционная масса разбавляется бензином с целью охлаждения ее до 50—55°C. Дополнительное разбавление массы бензином производится в аппарате 6, откуда суспензия насосом подается в мутильник 7, а затем в центрифугу 8. Отжатый маточный раствор поступает на регенерацию триоксана. Отмывка сополимера от непрореагировавшего триоксана и остатков катализатора производится в нескольких последовательно соединенных центрифугах и мутильниках. Промывной раствор поступает противотоком. На последнюю промывку подается умягченная вода, нагретая до 70—80°C.

Паста сополимера из центрифуги 8 поступает в бункер 9, а затем шнеком — в мутильник 10, в котором разбавляется умягченной водой. Суспензия сополимера насосом перекачивается в аппарат стабилизации 11. Остатки бензина удаляются «отпаркой» при 68—70°C. Бензин с водой конденсируется в холодильнике 12 и поступает на разделение. После удаления бензина производится термообработка сополимера при температуре 130—140°C и давлении 0,50 МПа в течение 3 ч при содержании аммиака 4—6%.

Выделяющийся формальдегид взаимодействует с аммиаком, образуя уротропин. Суспензия стабилизированного сополимера разбавляется водой в мутильнике 13 и насосом перекачивается в центрифугу 14, в которой производится отжим маточника и противоточная отмывка сополимера от аммиака и уротропина. Затем сополимер подается в бункер 15, откуда пневматически направляется в вакуум-сушилку 16. Высушенный (до остаточной влажности 0,2%) сополимер сначала поступает в смеситель 17, в котором

смешивается со стабилизирующими и другими добавками, а затем — в гранулятор 18.

**Получение пентапласта.** Пентапласт (пентон) — полимер на основе пентаэритрита. Получают его полимеризацией 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклобутана



Процесс проводят в среде метилхлорида, метилхлорида и других органических растворителей при температуре их кипения и небольшом давлении, создаваемом сухим азотом для облегчения теплообмена. В качестве катализаторов применяют фтористый бор, пятифтористый фосфор или триэтилалюминий. Полимер нерастворим в реакционной среде и выделяется из раствора по мере образования.

Технологический процесс производства пентапласта состоит из следующих стадий: очистки мономера, полимеризации 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклобутана, экструзии и грануляции полимера и регенерации непрореагировавшего мономера (рис. 84). Сырой мономер из емкости 1 поступает на сушку в перегонную колонну 2, затем для удаления побочного продукта — четыреххлористого пентаэритрита — в колонну 4 и через промежуточную емкость в реактор полимеризации 6. Смесь полимера и непрореагировавшего мо-

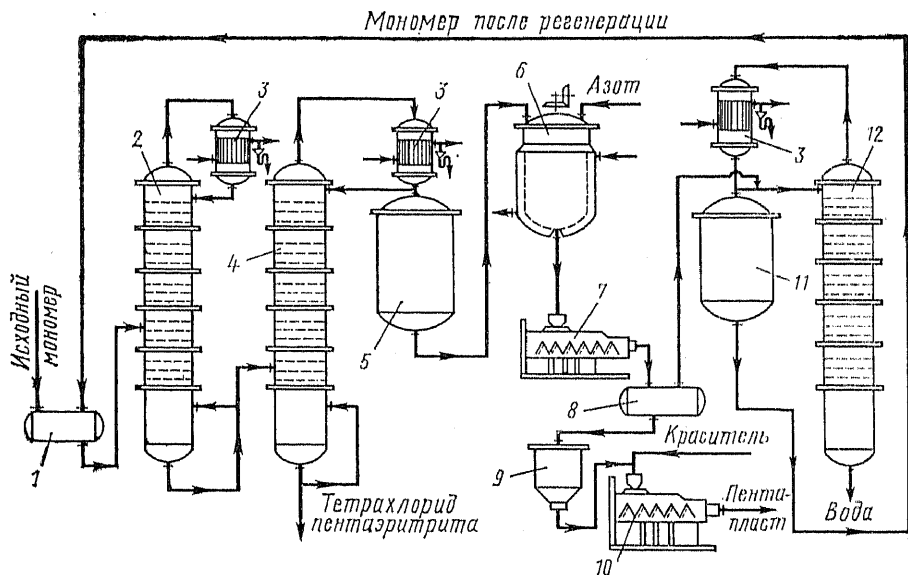


Рис. 84. Схема получения пентапласта

номера из реактора поступает в экструдер 7 и далее в аппарат 8, в котором полимер отделяется от непрореагировавшего мономера и подается в бункер 9. Далее в него добавляют краситель и снова пропускают через экструдер 10 и гранулируют. Непрореагировавший мономер поступает в перегонную колонну 12, где отделяется от воды, и вновь направляется в емкость 1.

**Свойства и применение.** Наша промышленность выпускает полиформальдегид двух марок: марка СФД — на основе формальдегида; марка СТД — на основе триоксана с молекулярной массой 30 000—120 000.

Полиформальдегид представляет собой порошок белого цвета, который после переработки имеет цвет слоновой кости с перламутровым отливом и легко окрашивается в различные цвета. Это термoplastичный материал с высокой степенью кристалличности. Он является одним из наиболее жестких полимеров и сохраняет высокие значения модуля упругости даже при высокой температуре (120°C) и влажности, обладает высокой стойкостью к истиранию, занимая второе место после полиамидов, и низким коэффициентом трения (по стали 0,1—0,3). Основные физико-механические свойства полиформальдегида приведены в табл. 24.

Таблица 24

Основные свойства полиформальдегида и пентапласта

Наименование	Полиформальдегид	Пентапласт
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1400	1400
Относительное удлинение, %	20—40	35—100
Коэффициент линейного расширения на 1°C	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$(7,8—8,0) \cdot 10^{-5}$
Теплостойкость по Вика, °C	160—170	160—170
Температура плавления, °C	170—180	180
Водопоглощение за 24 ч, %	0,2	0,02
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	75—130	40—80
Предел прочности, МПа:		
при растяжении	65—70	42
при сжатии	145	85
при изгибе	125	73,0—77,0
Твердость по Бринеллю, МПа	200—250	80—110
Модуль упругости, МПа:		
при растяжении	4200	1120
при изгибе	3500	1400

Полиформальдегид стоек к органическим растворителям и маслам, но разрушается концентрированными неорганическими кислотами и щелочами. Хорошо перерабатывается методами экструзии, литья и прессования. Экструдирование производится на одношнековых экструдерах при 170—190°C с быстрым охлаждением получающихся продуктов.

При получении изделий методом литья следует применять полимер, предварительно экструдированный и програнулированный.

Литье в формы, нагретые до 100—120°C, производится на стандартных литьевых машинах при 190—208°C. Усилие во время вспрыска материала составляет 45 МПа. Изделия прессуются при 175—180°C, давлении 20—25 МПа и выдержке 1—1,5 мин на 1 мм толщины изделия.

Полиформальдегид в промышленности строительных материалов применяют для изготовления труб и санитарно-технической арматуры для холодного и горячего водоснабжения, арматуры в виде ручек, подвесок и т. п., а также пленок, листов и т. д.

Пентапласт также является термопластичным полимером и содержит 45,5% хлора. Он обладает хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, повышенной по сравнению с обычными термопластичными полимерами теплостойкостью и высокой химической стойкостью. Этот материал принадлежит к числу наиболее химически стойких пластмасс и занимает промежуточное положение между фторопластами и полимерами винилхлорида и стирбола; отличается высокой водостойкостью и химической стойкостью при температурах 100°C и выше. Для пентапласта характерна стойкость к гидролизу в слабокислых и щелочных средах. Основные свойства пентапласта приведены в табл. 24. Его молекулярная масса находится в пределах 250 000—100 000.

Пентапласт легко перерабатывается в изделия на стандартном оборудовании методом литья под давлением (температуре материала 190—240°C), экструзии (температуре головки экструдера 220—240°C), прессовании (температуре пресс-формы 170—210°C, удельном давлении 15 МПа).

Пентапласт применяется для изготовления коррозионностойких труб и санитарно-технической арматуры, пленок и устройств защитных покрытий, наносимых на строительные конструкции путем пламенного напыления.

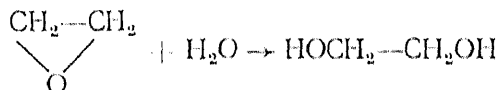
## 2. Линейные полиэфиры

Из большого числа разнообразных линейных полиэфиров, получаемых в результате взаимодействия кислот и двухатомных спиртов, для производства строительных материалов и изделий наибольший интерес представляет полиэтилентерефталат (лавсан). Он может быть получен тремя способами: 1) взаимодействием терефталевой кислоты и гликоля, взятого в избытке, в присутствии катализатора этерификации; 2) взаимодействием хлорангидрида терефталевой кислоты и этиленгликоля в среде инертного растворителя и в присутствии щелочного катализатора; 3) переэтерификацией низших эфиров терефталевой кислоты и гликоля, взятого в избытке, в присутствии катализатора переэтерификации. В промышленности наибольшее распространение получил последний способ. В качестве низших эфиров терефталевой кислоты обычно применяют диметилтерефталат.

**Получение полиэтилентерефталата.** Сырьем для производства полиэтилентерефталата служит диметилфталат и этиленгликоль.

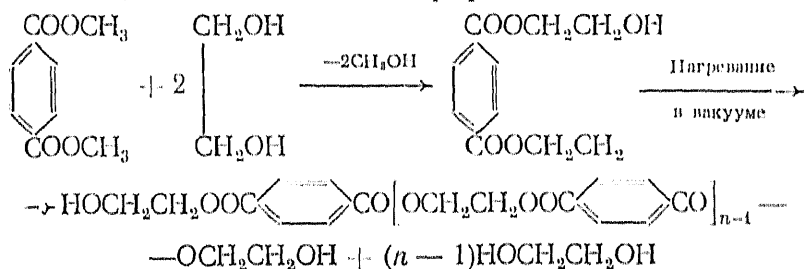
*Диметилтерефталат* ( $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ ) (ГОСТ 11363—75\*) представляет собой белые кристаллы или чешуйки с температурой плавления  $141-142^\circ\text{C}$ ; хорошо растворим в диэтиловом эфире, хуже в этиловом спирте и горячей воде. Получают его путем пропускания  $\text{HCl}$  через суспензию терефталевой кислоты в метиловом спирте или же при нагревании терефталевой кислоты с метиловым спиртом в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Этиленгликоль* ( $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ) (ГОСТ 6367—52\*) — бесцветная малоподвижная жидкость, кипящая при  $197^\circ\text{C}$ , плотностью  $1113 \text{ кг/м}^3$ . Получают ее гидратацией окиси этилена



Этиленгликоль гигроскопичен и хорошо смешивается с водой и этиловым спиртом.

Процесс получения полиэтилентерефталата заключается в переэтерификации диметилтерефталата и этиленгликоля с последующей поликонденсацией дигликольтерефталата



Технологический процесс (рис. 85) получения полиэтилентерефталата из диметилтерефталата (80 мас. ч.) и этиленгликоля (100 мас. ч.) состоит из следующих стадий: подготовки сырья, переэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем, поликонденсации дигликольтерефталата, охлаждения и измельчения полимера. В реактор 2, нагретый до  $140^\circ\text{C}$ , загружают диметилтерефталат (ДМТ). Отдельно в аппарате 1 готовят раствор катализатора в этиленгликоле. Для этого этиленгликоль нагревают до  $125^\circ\text{C}$  и при перемешивании в него вводят катализатор (ацетат цинка — 0,01 мас. ч.). Раствор катализатора в этиленгликоле также подают в реактор 2.

Переэтерификацию проводят в токе азота или двуокиси углерода при  $200-230^\circ\text{C}$  в течение 4—6 ч. Автоклав снабжен насадочной колонной 4, которая служит для разделения паров гликоля и метанола. Пары метанола охлаждаются в холодильнике 5 и собираются в приемниках 6, а возгоняющийся диметилтерефталат смывается гликолем с колец Рашига и возвращается обратно в реактор. После отгонки метанола температуру в реакторе повышают до  $260-280^\circ\text{C}$  и отгоняют избыточный этиленгликоль. Расплавленный продукт, находящийся в реакторе 2, продавливается

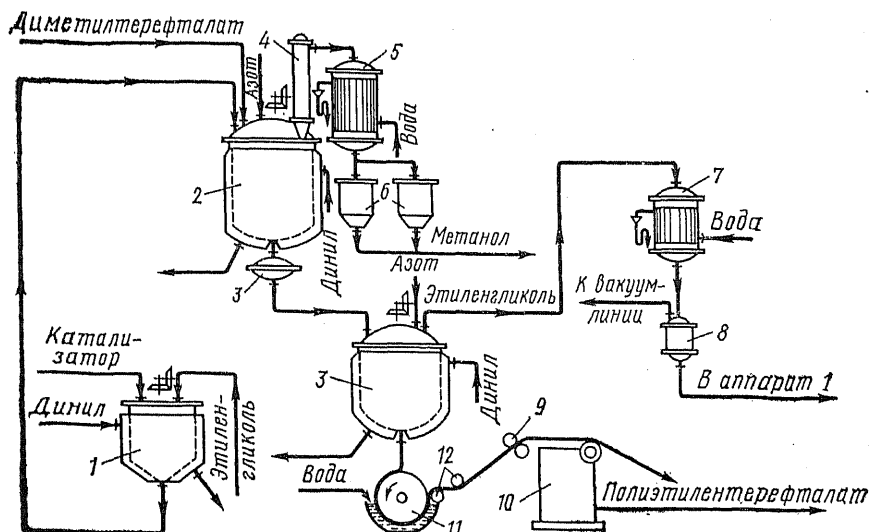


Рис. 85. Схема получения полиэтилентерефталата:

- 1 — аппарат для растворения катализатора; 2 — реактор перестерификации; 3 — фильтр сетчатый, 4 — насадочная колонна; 5, 7 — холодильники кожухотрубные; 6 — приемники метанола; 8 — вакуум-приемник этиленгликоля; 9 — тянущие валки; 10 — рубильный станок; 11 — охлаждающий барабан; 12 — направляющие валки; 13 — реактор поликонденсации

через металлический сетчатый фильтр 3 в реактор 13 для поликонденсации. После загрузки реактора 13 в течение 0,5—1 ч создается вакуум (остаточное давление ниже 45,5 кПа) для отгонки оставшейся части этиленгликоля. Этиленгликоль конденсируется в холодильнике 7 и собирается в вакуум-приемнике 8. Поликонденсация проводится при 280°C в течение 3—5 ч до получения расплава заданной вязкости.

Расплавленный полиэтилентерефталат сжатым азотом выдавливается из автоклава через щелевое отверстие в виде пленки на барабан 11, помещенный в ванну, охлаждаемую водой. Лента полиэфира идет на рубильный станок 10. Полученный продукт в виде крошки поступает на подсушку и упаковку.

**Свойства и применение.** Полиэтилентерефталат представляет собой вещество белого или светло-кремового цвета. Он нерастворим в обычных растворителях и образует растворы только в феноле, дифениле, концентрированной  $H_2SO_4$ ,  $\mu$ -крезоле и некоторых других органических жидкостях. Технический полимер имеет среднюю молекулярную массу 15 000—30 000 и плавится при +255°C. В твердом состоянии он может быть аморфным или кристаллическим с различным содержанием кристаллической фазы.

Полиэтилентерефталат имеет следующие физико-механические свойства: плотность — 1400 кг/м<sup>3</sup>; предел прочности при растяжении (для ориентированной пленки) — 120—190 МПа; относительное удлинение — 70—130%; водопоглощение — 3—4 кг/м<sup>2</sup> (для

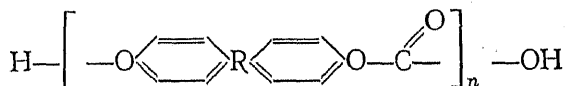
пленки); коэффициент теплопроводности — 0,15 кДж/м·°С. Обладает хорошей химической стойкостью к действию кислот (кроме серной, соляной и азотной), разбавленных щелочей и окисляющих агентов.

Полиэтилентерефталат перерабатывается в основном методом экструзии.

В строительстве полиэтилентерефталат применяют в основном в виде прозрачной (до 90%) пленки для замены стекла в парниках, оранжереях и различных промышленных сооружениях. Эта пленка обладает высокой механической прочностью (в 10 раз выше, чем пленки из полиэтилена).

### 3. Поликарбонаты

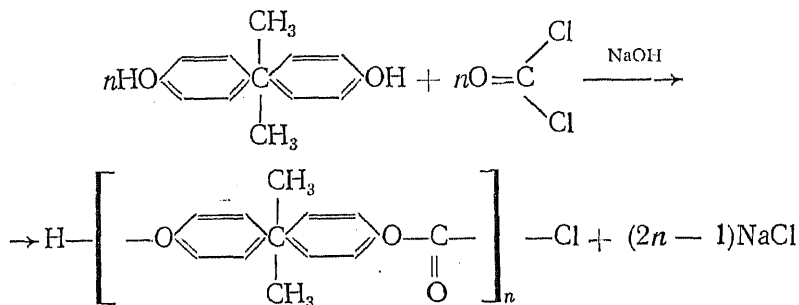
Поликарбонаты представляют собой полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений жирного и ароматического рядов



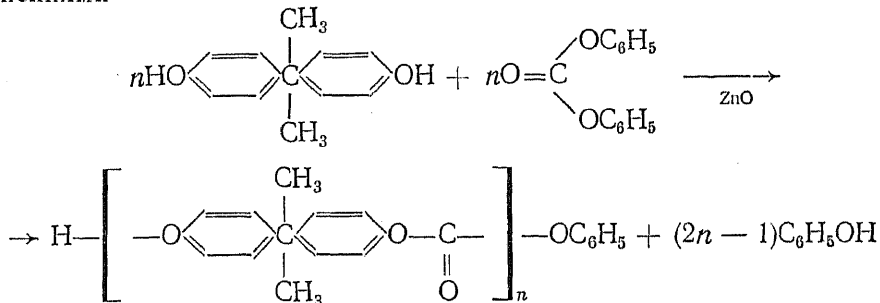
где R — алкановый радикал линейного или разветвленного строения.

Основные технические способы получения поликарбонатов:

1) метод прямого фосгенирования диоксисоединений в присутствии веществ, связывающих выделяющуюся при реакции кислоту



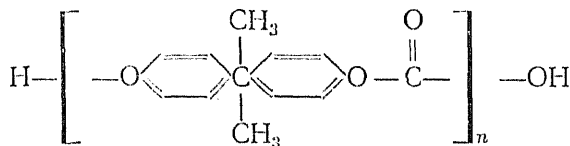
2) переэтерификация диэфиров угольной кислоты диоксисоединениями





В зависимости от вида применяемого сырья можно получить различные поликарбонаты. В настоящее время промышленностью выпускается поликарбонат марки «дифлон».

**Получение дифлона.** Поликарбонат дифлон получают методом прямого фосгенирования дифенилолпропана. Он имеет следующее строение:



Свойства дифенилолпропана (4,4-диоксидифенилпропан) описаны в гл. XVII.

Фосген (дихлорангидрид угольной кислоты)  $\text{COCl}_2$  — бесцветный газ с запахом прелого сена, имеющий температуру кипения  $+8,2^\circ\text{C}$  и плавления  $-118^\circ\text{C}$ . Фосген — отравляющее вещество удушающего действия; концентрация порядка  $5 \cdot 10^{-12} \text{ кг/м}^3$  ( $0,005 \text{ мг/л}$ ) является опасной. В технике его получают взаимодействием окиси углерода и хлора на активном угле при  $125\text{—}150^\circ\text{C}$ .

Процесс получения поликарбоната дифлон может быть осуществлен без растворителя — гетерогенный способ и в среде растворителя — гомогенный способ. Гомогенный способ получил наибольшее распространение. При получении поликарбонатов по гетерогенному способу растворитель может быть применен, но в этом случае реакция протекает на поверхности раздела фаз.

В промышленности дифлон получают по периодической и непрерывной схемам.

Технологический процесс производства поликарбоната периодическим методом (рис. 86) состоит из следующих стадий: фосгенирования дифенилолпропана, промывки раствора полимера, вы-

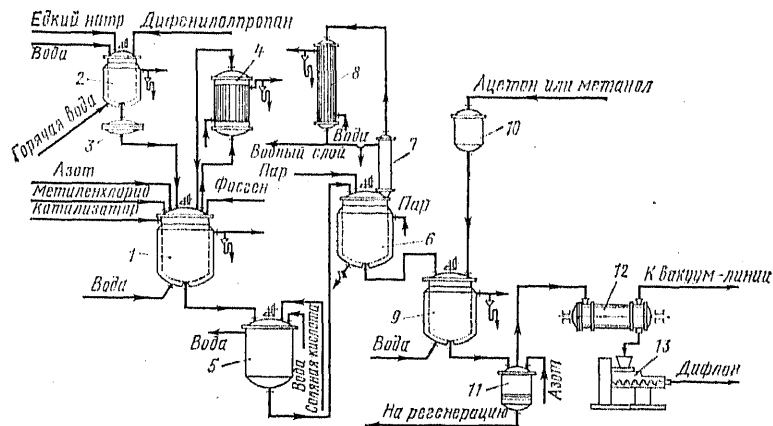


Рис. 86. Схема получения поликарбоната (дифлона)

саждения полимера и выделения его из суспензии, сушки полимера и регенерации растворителей и осадителей. В реактор поликонденсации 1 загружают воднощелочной раствор дифенилпропана через фильтр 3 из аппарата для растворения 2, затем добавляют метилхлорид и катализатор и при 20—25°C пропускают газообразный фосген. Поликонденсация ведется при включенном холодильнике 4. Выделяющееся тепло реакции отводится в реакторе при помощи холодной воды, подаваемой в рубашку аппарата. Образующийся полимер растворяется в метилхлориде. Содержимое реактора в виде вязкого раствора поступает в декантатор-промыыватель 5, в котором оно промывается водой и раствором соляной кислоты, а затем в аппарат для обезвоживания 6. Пары воды, проходя через насадочную колонну 7, конденсируются в холодильнике-дефлегматоре 8 и собираются в сборниках водного слоя. Раствор полимера поступает в аппарат 9, где полимер высаждается осадителем 10 (метанол или ацетон). Суспензия поликарбоната фильтруется на фильтре 11 (барabanном или нутч-фильтре). Смесь растворителя и осадителя поступает на регенерацию и ректификацию, а порошок полимера — в сушилку 12 и далее в гранулятор 13 для получения гранул.

Схема процесса производства поликарбоната непрерывным методом представлена на рис. 87. Дифенилпропан из бункера-дозатора 1 подается в аппарат 2, в котором при перемешивании готовится водный раствор дифенолята натрия. Полученный раствор из сборника 3 через дозатор 4 непрерывно поступает в реактор 6 каскада реакторов 8. Сюда же подаются метилхлорид и через мерник 5 фосген. Образующийся низкомолекулярный поликарбонат перетекает в реактор 7. В реактор 8 каскада (для повышения молекулярной массы поликарбоната) подается катализатор (алкиларилхлорид аммония). Во всех реакторах поддерживается постоянная температура, равная 30°C.

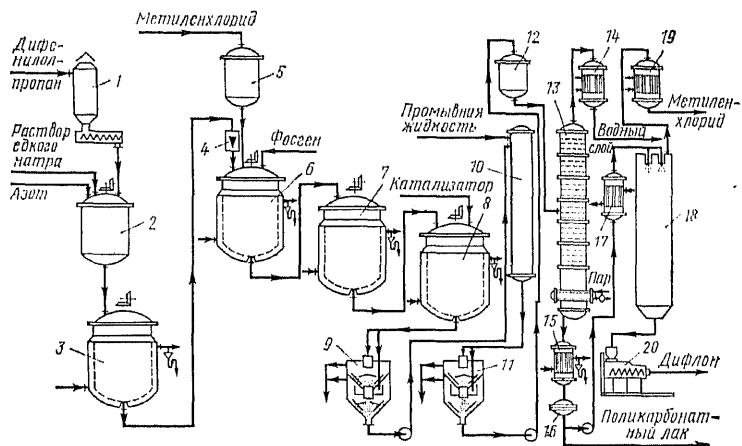


Рис. 87. Схема получения поликарбоната непрерывным методом

Реакционная масса из реактора 8 поступает на отстаивание и отделение от водного раствора щелочи по флорентийский сосуд 9. Раствор поликарбоната в метиленхлориде промывается водой в промывной колонне 10, поступает во флорентийский сосуд 11, где отделяется от воды и далее через напорную емкость 12 поступает в ректификационную колонну 13 для освобождения от остатков воды. В колонне происходит отгонка азеотропной смеси вода — метиленхлорид, пары которой поступают в дефлегматор 14 и конденсируются.

Обезвоженный раствор поликарбоната (лак) охлаждается в холодильнике 15, отфильтровывается на фильтре 16 и поступает либо на высаживание полимера, либо непосредственно на расфасовку. При высаживании лак подогревается в теплообменнике 17 до 130°C и под давлением 6 МПа впрыскивается в высадительную колонну 18. В высадительной колонне за счет снижения температуры паров метиленхлорида до 40°C и давления до атмосферного происходит испарение метиленхлорида, который концентрируется в теплообменнике 19 и отделение поликарбоната в виде порошка. Поликарбонат далее поступает на грануляцию в гранулятор 20.

**Свойства и применение.** Поликарбонат (дифлон) — аморфный полимер с частично кристаллической структурой, устойчивый к действию разбавленных кислот, растворам минеральных солей, окислителям, смазочным маслам, бензинам и углеводородам жирного ряда. Растворы щелочей, аммиак и амины разрушают дифлон, а растворители: ацетон, бензол и другие вызывают набухание или кристаллизацию полимера. Он хорошо растворяется в хлорсодержащих углеводородах жирного и ароматического рядов, диоксане, *m*-крезоле, тетрагидрофуране.

Дифлон сочетает высокие ударную вязкость и теплостойкость, морозостойкость и низкое водопоглощение.

Основные свойства дифлона:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1200
Относительное удлинение, %	20—100
Теплостойкость, °C:	
по Вика	150 160
по Мартенсу	130—140
Коэффициент линейного расширения на 1°C	(6—7)10 <sup>-5</sup>
Температура плавления, °C	235—300
Водопоглощение за 24 ч, %	0,1
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	120—140
Предел прочности, МПа:	
при растяжении	60—70
при сжатии	80—90
при изгибе	100—110
Твердость по Бринеллю, МПа	150—160

Дифлон хорошо перерабатывается литьем под давлением, экструзией, прессованием и другими методами. Температура переработки составляет 220—300°C.

Дифлон применяют для производства труб, санитарно-технической арматуры, пленок, а также клеевых композиций на его основе.

#### 4. Алкидные полимеры

Алкидные полимеры — один из старейших типов полимеров, получивших широкое распространение в лаковой промышленности и в меньшей степени — для производства линолеума. Алкидные полимеры терморéактивны. Их получают взаимодействием фталевого ангидрида и многоатомных спиртов. В промышленности строительных материалов из алкидных полимеров применяют глифталевые и пентафталевые полимеры и их модификации. Названия этих полимеров образуются от вида применяемого сырья: глифталевые получают на основе глицерина и фталевого ангидрида; пентафталевые — на основе пентаэритрита и фталевого ангидрида.

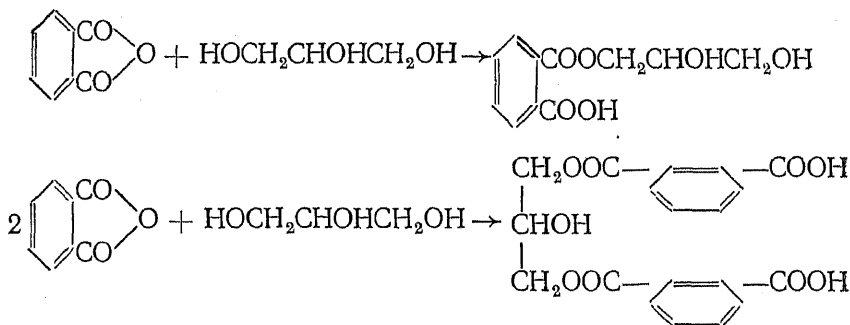
Сырьем для производства алкидных полимеров служат глицерин, фталевый ангидрид или пентаэритрит.

**Глицерин** (пропантриол-1, 2, 3)  $\text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH}$  представляет сиропообразную бесцветную вязкую жидкость плотностью  $1260 \text{ кг/м}^3$ , с температурой плавления  $+17,9^\circ\text{C}$  и кипения  $+290^\circ\text{C}$ . Смешивается с водой во всех соотношениях. В промышленности получают омылением жиров.

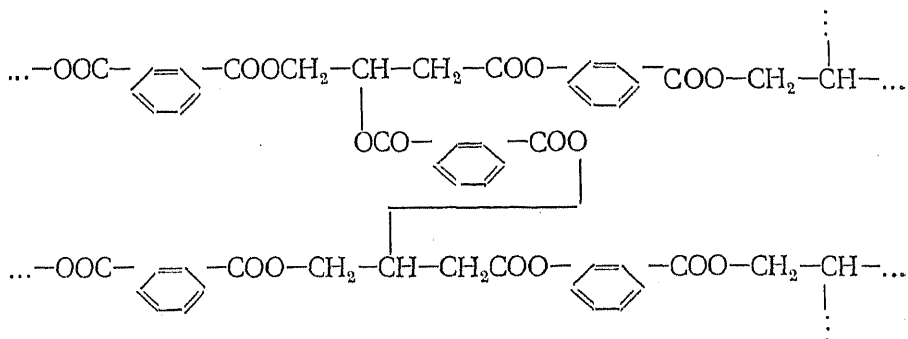
**Фталевый ангидрид**  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$  (ГОСТ 7119—77) — белые иглы плотностью  $1527 \text{ кг/м}^3$ , имеющие температуру плавления не менее  $+130^\circ\text{C}$  и кипения  $+284,5^\circ\text{C}$ ; легко возгоняется. Почти не растворим в воде, умеренно — в органических растворителях. В промышленности его получают каталитическим окислением нафталина, а также окислением *о*-ксилола воздухом в газовой фазе.

**Пентаэритрит** (2,2-диметилпропандиол)  $(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{C}$  (ГОСТ 9286—76) — четырехатомный спирт с разветвленной углеродной цепью, представляет собой белые кристаллы с температурой плавления не ниже  $+250—180^\circ\text{C}$  в зависимости от марки, плотностью  $1400 \text{ кг/м}^3$ . Растворим в воде, этиленгликоле, формамиде; мало растворим в ацетоне, эфире, бензоле и т. д. В промышленности его получают при действии формальдегида на ацетальдегид или акролеин в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или других щелочных агентов.

**Получение глифталевых полимеров.** Взаимодействие фталевого ангидрида с глицерином вначале приводит к образованию кислых моно- и диэфиров, причем в реакции участвуют при начальной пониженной температуре лишь первичные гидроксилы глицерина



При температуре выше  $180^{\circ}\text{C}$  активным становится вторичный гидроксил и могут образовываться пространственные полимеры



Для производства немодифицированных глифталевых полимеров в реактор (рис. 88) загружают глицерин (2 моля) и нагревают до  $+110-120^{\circ}\text{C}$ ; затем постепенно при работающей мешалке в реактор подают фталевый ангидрид (3 моля). Когда ангидрид растворится, температуру медленно поднимают до  $150-160^{\circ}\text{C}$ . При этом резко снижается кислотность смеси и образуются кислые эфиры. После того как снижение кислотного числа замедлится, температура постепенно поднимается до  $210-240^{\circ}\text{C}$ . Дальнейший процесс ведут при тщательном контроле температуры плавления, кислотного числа и растворимости полимера в смеси спирта с бензолом. По достижении соответствующих показателей полимер сливают в противни. Готовый полимер в плавком и растворимом состоянии имеет кислотное число  $70-120$  и температуру плавления (по Убеллоде)  $90-120^{\circ}\text{C}$ .

Чистые глифталевые полимеры в промышленности строительных материалов применяют редко из-за хрупкости, малой водостойкости, обусловленных большим кислотным числом. Кроме

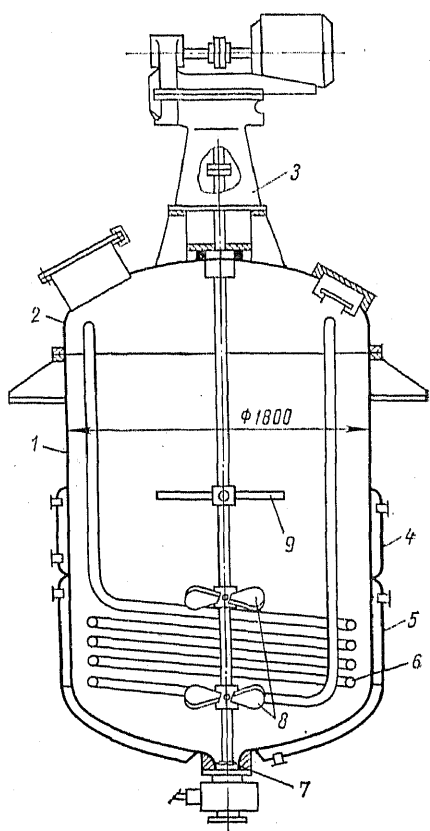


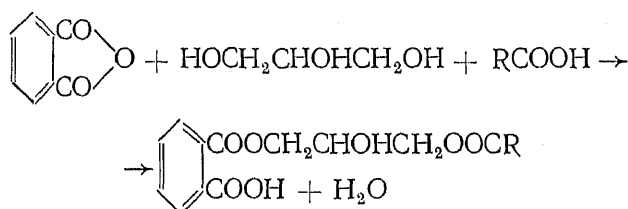
Рис. 88. Реактор емкостью  $5 \text{ м}^3$ :

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — привод; 4 — верхняя секция рубашки; 5 — нижняя секция рубашки; 6 — манометр; 7 — малый пропеллер; 8 — пропеллеры; 9 — лопастная мешалка

того, они нерастворимы в масле. Путем совмещения с маслами и жирными кислотами получают эластичные малорастворимые композиции с хорошими показателями по кислотным числам, водо- и атмосферостойчивости.

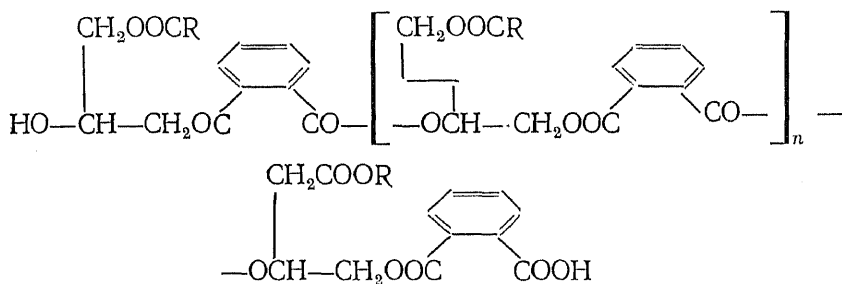
Модификация глифталей может быть осуществлена введением в реакцию конденсации канифоли, насыщенных или ненасыщенных жирных кислот. Модифицирующие вещества вступают в реакцию с частью гидроксильных или карбоксильных групп реакционной смеси. В зависимости от содержания модифицирующей кислоты можно получать полимеры с разнообразными свойствами.

При взаимодействии фталевого ангидрида, глицерина и кислоты в молярном соотношении 1:1:1 вначале происходит реакция образования сложных эфиров со свободными функциональными группами



где R — остаток кислоты.

Далее образуются линейные модифицированные глифталы



Если остаток одноосновной кислоты не содержит ненасыщенных связей, то модифицированный полимер получается термопластичным, а при содержании двойных связей — термореактивным. Ненасыщенные жирные кислоты при производстве модифицированных глифталевых полимеров применяют в виде свободных кислот растительных масел или в виде нерасщепленных растительных масел. Второй метод более экономичен, так как отпадает необходимость в специальной операции выделения кислот из масел.

В производстве модифицированных глифталевых полимеров применяют различные масла (льняное, хлопковое, касторовое и др.). Чем выше степень ненасыщенности кислот в маслах, тем быстрее происходит образование полимера. Наибольшей функциональностью обладают льняное и ореховое масла, а наименьшей — оливковое и хлопковое. Различают три типа модифицированных

глифталевых полимеров: жирные (50—70%) масла, средние (33—50%) и тощие (менее 33%).

Схема технологического процесса получения модифицированных маслами глифталевых полимеров и лаков на их основе показана на рис. 89. Глицерин из хранилища 1 и масло из хранилища 2 с помощью вакуума через соответствующие мерники 3 и 4 поступают в реактор 6, конструкция которого аналогична показанному на рис. 88. Реактор обогревается дифенильной смесью с температурой 220—230°C. При этой температуре в течение 0,5—1 ч происходит образование неполных глицеридов в присутствии катализатора (0,01—0,05% окиси свинца от веса масла) до получения продуктов, растворимых в 10-кратном количестве спирта. Затем вводят фталевый ангидрид и ведут поликонденсацию при 250—260°C до тех пор, пока кислотное число полимера не понизится до 20—25.

Пары, выделяющиеся из реактора (в том числе фталевый ангидрид), подвергаются конденсации в конденсаторах 5 и 8 и могут быть возвращены в реактор или собраны в приемник 9 через ловушку 7.

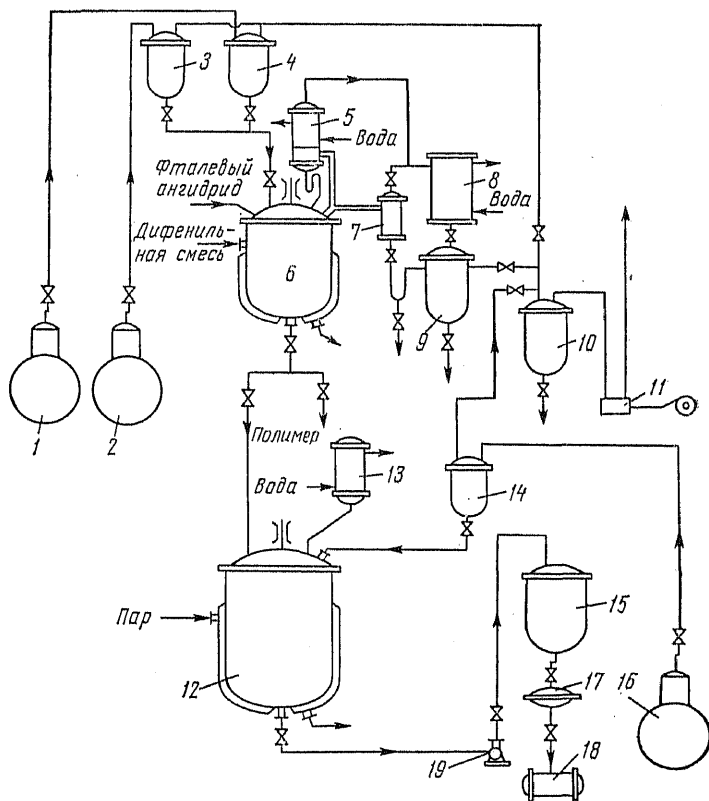


Рис. 89. Схема получения глифталей и лаков на их основе

Полученный полимер сливают в противни для охлаждения или в растворитель 12 для получения лака. Органический растворитель с помощью вакуума подают из хранилища 16 через мерник 14 в растворитель 12. Растворение происходит при нагревании и перемешивании. Пары растворителя улавливаются в конденсаторе 13 и сливаются обратно в растворитель 12. Полученный раствор полимера (лак) с помощью насоса 19 поступает в отстойник 15, фильтруется через фильтр 17 и сливается в металлические бачки 18.

Вакуум в системе создается с помощью вакуум-насоса 11, соединенного с ресивером 10.

**Получение пентафталевых полимеров.** Полимеры на основе пентаэритрита и фталевого ангидрида образуются с большей скоростью и отверждение их происходит быстрее, чем глифталей. Отвержденные продукты обладают высокой твердостью и повышенной хрупкостью, поэтому чистые пентафталевые полимеры не получили широкого использования. В основном применение нашли пентафталевые полимеры, модифицированные растительными маслами или их кислотами.

Схема получения модифицированных пентафталевых полимеров следующая:

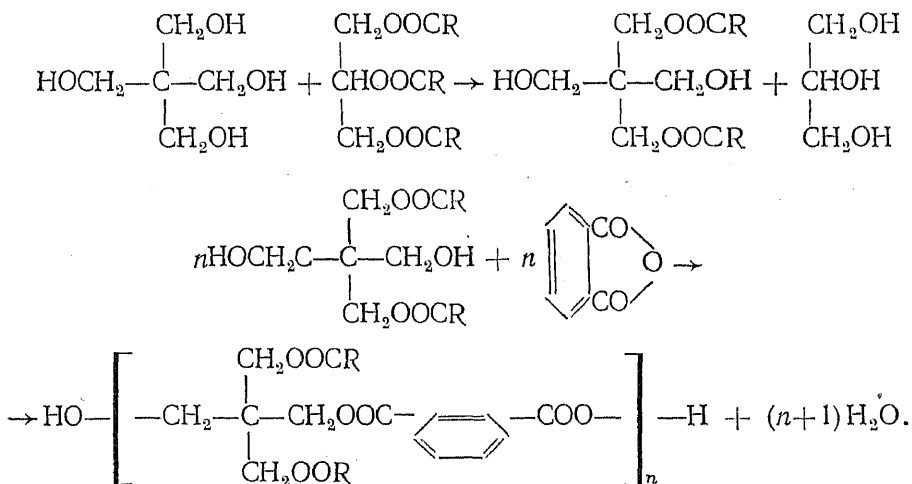


Схема технологического процесса получения модифицированных пентафталевых полимеров аналогична приведенной на рис. 92. Реакция переэтерификации осуществляется при 220—230°C до получения продукта, растворимого в 10-кратном количестве спирта. Реакцию поликонденсации проводят при 240—255°C; контроль процесса осуществляют по вязкости.

**Свойства и применение.** Чистые глифталевые полимеры не получили широкого применения для производства строительных материалов и изделий из-за ряда недостатков: хрупкость, ограниченная растворимость, склонности к гелеобразованию, несовместимости со многими компонентами лаков и т. п. Кроме того, для их отверж-



дения необходимы высокая температура и длительная выдержка. Поэтому основное применение в промышленности строительных материалов нашли модифицированные глифталевые полимеры.

Промышленностью выпускается значительное количество глифталей, модифицированных различными маслами, канифолью, смесями масел с канифолью.

Модификация канифолью придает полимеру способность совмещаться с маслами, большую твердость и блеск пленки. Модификация ненасыщенными жирными кислотами приводит к высыханию пленки под действием кислорода воздуха при температуре 18—20°C. Модификация насыщенными кислотами придает пленочным покрытиям повышенную теплостойкость.

Модифицированные глифталы в основном применяют для изготовления лаков и эмалей холодной и горячей сушки, грунтовок и шпаклевок для внутренней отделки помещений. Применяют их и для производства алкидного линолеума.

Пентафталевые модифицированные полимеры по сравнению с модифицированными глифталями имеют следующие преимущества: высыхание лаков при той же жирности происходит быстрее на 25—30%; при использовании полувывсыхающих масел появляются более высокие механические показатели покрытий — увеличивается срок службы.

Модифицированные пентафталевые полимеры канифолью с добавкой льняного или касторового масла растворимы в спирте.

Применяют пентафталевые полимеры в основном для изготовления лаков, эмалей, грунтовок и шпаклевок.

## 5. Ненасыщенные полиэферы

**Сырье.** Ненасыщенные полиэферы получают взаимодействием ненасыщенных многоосновных кислот и многоатомных спиртов. Теоретически число компонентов, из которых могут быть получены ненасыщенные полиэферы, очень велико, но практическое применение нашли лишь немногие. Из двухосновных кислот используются малеиновая, фумаровая, фталевая, адипиновая и себациновая, а из одноосновных — акриловая и метакриловая.

Ненасыщенные полиэферы применяют в смеси с каким-либо мономером (чаще всего со стиролом) и инициатором (обычно перекисного типа). Длительное хранение ненасыщенных полиэфиров возможно лишь в присутствии ингибитора. Поэтому промышленные ненасыщенные полиэферы в своем составе имеют полиэфир линейного строения, низкомолекулярные непредельные соединения (мономеры) и ингибитор. Для отверждения в полиэферы добавляют инициатор с ускорителем.

Промышленность выпускает ненасыщенные полиэферы на основе различных кислот и многоатомных спиртов. Для производства строительных материалов наибольшее применение из них нашли полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты.

Полиэфирмалеинаты получают при взаимодействии малеиновой

кислоты или ее ангидрида с этилен-, диэтилен- и 1, 2-пропиленгликолями, а для получения полимеров со специальными свойствами — с дихлоргидрином пентаэритрита, продуктами присоединения окисей олефинов к дифенилпропану и др.

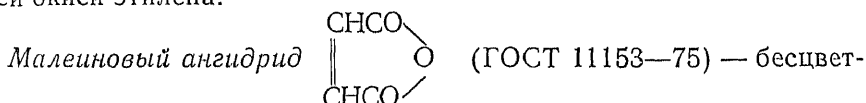
Полиэфиракрилаты получают взаимодействием гликолей (моно-, ди- и триэтиленгликоля, пропилен- и бутиленгликоля и др.) с алифатическими дикарбоновыми насыщенными кислотами (изо- и терефталевой кислотами, фталевым ангидридом и др.) и метакриловой или акриловой кислотами.

Основным сырьем для их получения является ди- и триэтиленгликоль, малеиновый и фталевый ангидриды и метакриловая кислота.

Свойства фталевого ангидрида описаны в этой главе, а метакриловой кислоты — в гл. X.

**Диэтиленгликоль**  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (ГОСТ 10136—77) представляет прозрачную жидкость с плотностью  $1116 \text{ кг/м}^3$ , имеющую температуру кипения  $+240\text{—}250^\circ\text{C}$ . Хорошо смешивается с водой.

**Триэтиленгликоль**  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  представляет собой прозрачную жидкость с плотностью  $1120 \text{ кг/м}^3$ , имеющую температуру плавления  $-5^\circ\text{C}$  и кипения  $280\text{—}290^\circ\text{C}$ . Хорошо растворяется в воде, спирте, трудно в эфире. Его получают гидратацией окиси этилена.

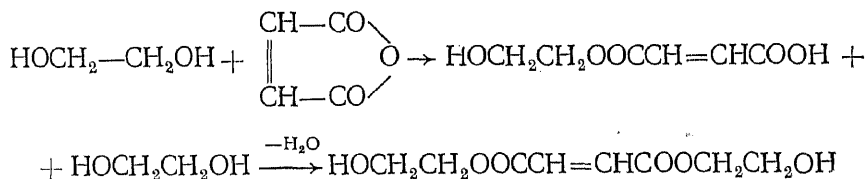


ные кристаллы с плотностью  $1480 \text{ кг/м}^3$ , температура плавления  $52,3^\circ\text{C}$  и кипения  $199,9^\circ\text{C}$ . При растворении в воде образует малеиновую кислоту. Его получают парофазным каталитическим окислением бензола, а также фурфуrolа над катализатором  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Перспективным способом получения является окисление бутана при  $400^\circ\text{C}$  с применением катализатора  $\text{V}_2\text{O}_5$  (пятиокиси ванадия).

**Получение полиэфирмалеинатов.** В промышленности строительных материалов наибольшее применение из полиэфирмалеинатов нашел полиэфир марки ПН-1 и в меньшей степени — полиэфир ПН-3.

Полиэфир ПН-1 получают из диэтиленгликоля (1,1 моль), малеинового ангидрида (0,67 моль) и фталевого ангидрида (0,23 моль), а полиэфир ПН-3 — конденсацией этиленгликоля с адипиновой кислотой и малеиновым ангидридом.

Схема образования этих полимеров (например, ПН-1)



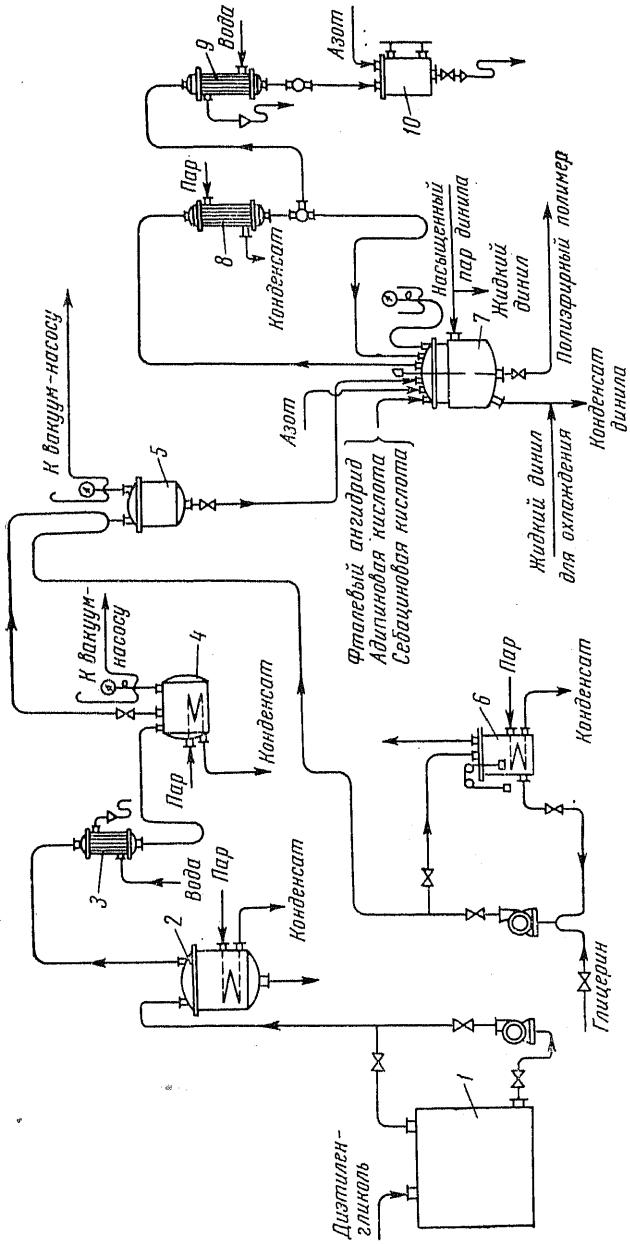


Рис. 90. Схема получения полиэфирмалеинов

Процесс продолжается до образования соединения



Технологическая схема производства полиэфирмалеинатов включает две стадии: приготовление полиэфира и растворение его в мономере (рис. 90). Диэтиленгликоль из хранилища 1 поступает в перегонный куб 2, соединенный с обратным холодильником 3 и приемником 4. Перегонка осуществляется при 148—150°C и давлении 4 кПа. Из приемника 4 диэтиленгликоль периодически поступает в мерник 5, куда можно также подавать глицерин (если это требуется по рецептуре) из хранилища 6. Загрузка всех компонентов в реактор 7 производится по массе. Сначала заливают диэтиленгликоль, а затем инертный разбавитель, если он применяется. Жидкие реагенты нагревают до 60°C и начинают подавать в реактор азот или CO<sub>2</sub>. Затем постепенно при работающей мешалке добавляют твердые вещества (двухосновные кислоты или ангидриды) и продолжают дальнейшее нагревание реактора. Во время загрузки твердых веществ могут вводиться также ингибиторы полимеризации (гидрохинон) и катализаторы этерификации (например, *n*-толуолсульфокислота).

После подачи всех компонентов температура в реакторе быстро поднимается до температуры реакции поликонденсации (190—210°C). Выделяющаяся при реакции вода вместе с частью гликоля уносится газом из реактора и попадает в конденсационную систему, состоящую из обратного холодильника 8, конденсатора 9 и приемника 10. Этиленгликоль возвращается обратно в реактор.

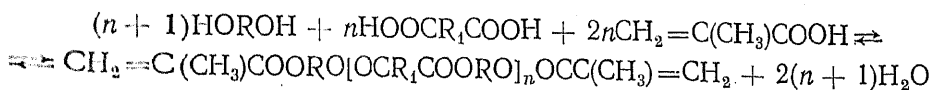
Поликонденсация продолжается 6—30 ч в зависимости от природы гликоля и кислоты. Для полиэфира ПН-1 процесс составляет 6 ч и заканчивается тогда, когда будет достигнута желаемая степень поликонденсации, контролируемая по кислотному числу (20—30). В конце процесса для удаления остатка воды и разбавителя может быть применен вакуум.

На некоторых заводах процесс получения полиэфиров осуществляют под разрежением. Сначала реакцию поликонденсации ведут при 140°C и давлении 43—48 кПа в течение 2,5—3 ч, а затем при 160—165°C и 27—34 кПа в течение 2,5—3 ч. Заканчивают процесс после 2—3 ч выдержки при 190—195°C и 27—34 кПа, когда кислотное число станет равным 35—45. При таком способе получения полиэфиров не требуется применения инертных газов и вода, выделяющаяся в результате реакции, хорошо удаляется.

По достижении желаемой степени поликонденсации полиэфир охлаждается и смешивается с мономером. Смешение производят в реакторе, превышающем смесь по объему в 2—4 раза, при температуре 70°C в течение 2—4 ч. Для предотвращения реакции между полиэфиром и мономером вводят ингибитор — гидрохинон в количестве 0,02% от массы полиэфира. Смесь перемешивают до получения однородного прозрачного раствора, который после охлаждения фильтруют и сливают в тару.

**Получение полиэфиракрилатов.** Полиэфиракрилаты в промышленности получают по одностадийному методу, разработанному в СССР в 1947—1948 гг. и получившему название «конденсационная теломеризация». Метод основан на введении в поликонденсацию наряду с ди- и полифункциональными реагентами (спиртами и карбоновыми кислотами) регуляторов роста цепи — «телогенов». Они содержат группу, принимающую участие в конденсации, и полимеризационно-способную группу (например, акриловую или метакриловую), не участвующую в процессе.

Процесс конденсационной теломеризации приводит к получению сравнительно низкомолекулярных линейных полиэфиров с концевыми группами, содержащими двойные связи, и может быть представлен следующей схемой:



где R и R<sub>1</sub> — алкильные или арильные радикалы.

Для производства строительных материалов из полиэфиракрилатов наибольший интерес представляют полиэфир марки МГФ-9, получаемой при конденсационной теломеризации триэтиленгликоля, фталевого ангидрида и метакриловой кислоты, и ТМГФ-11 — продукт конденсации глицерина, фталевого ангидрида и метакриловой кислоты. Их получение осуществляется в реакторе в среде инертных растворителей (ароматические углеводороды, хлорпроизводные ароматических или алифатических углеводородов) при 80—140°C и интенсивном перемешивании. В качестве катализатора реакции обычно применяют органические сульфокислоты (бензолсульфокислота, *n*-толуолсульфокислота и др.).

Для предупреждения гомополимеризации телогена и образующегося олигофира в реакционную смесь вводят ингибиторы (гидрохинон, бензохинон, CuCl<sub>2</sub> и др.). О завершении процесса судят по прекращению выделения воды, которую постоянно отгоняют из реактора. Полученный раствор полиэфиракрилата нейтрализуют, промывают, сушат сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняют.

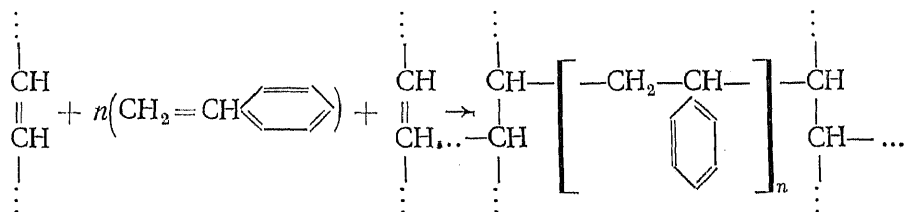
Таблица 25

Основные свойства полиэфирмалеинатов

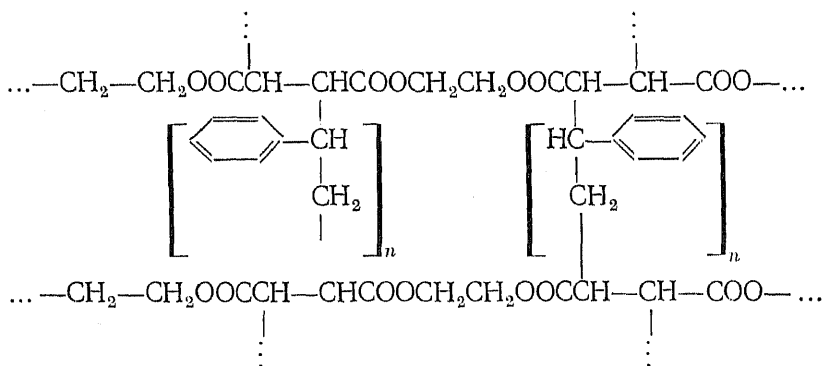
Наименование	ПН-1	ПН-3
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1130—1160	1140—1170
Показатель преломления <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,535—1,536	1,517—1,518
Вязкость при 20°C, Па·с	5—7	7—12
Кислотное число, мг КОН/г	23—30	20—32
Содержание стирола, %	32—34	24—31
Срок хранения при 20°C в затемненном помещении, мес.	6	6

**Свойства и применение.** Полиэфирмалеинаты благодаря наличию двойных связей способны к гомополиконденсации и сополимеризации с различными мономерами и реакционноспособными олигомерами. Обычно полиэфирмалеинаты выпускаются промышленностью в виде растворов в мономерах, чаще всего в стироле. Свойства некоторых полиэфирмалеинатов, применяемых для изготовления строительных материалов и изделий, приведены в табл. 25.

При отверждении полиэфирмалеинатов образуются неплавкие и нерастворимые полимеры пространственной структуры. Их отверждение, т. е. сополимеризация ненасыщенного полиэфира с мономером, протекает без выделения побочных продуктов, обычно в присутствии инициаторов радикальной полимеризации по схеме



(где ...—CH=CH—... — цепь полимера, содержащая двойную связь) с образованием в конечном итоге полимера типа



где  $n$  может быть различной.

В качестве отвердителей при производстве строительных материалов и изделий чаще всего применяют гипериз (гидроперекись изопропилбензола), перекиси бензоила, метилэтилкетона или циклогексанона. Эти перекиси достаточно активны лишь при повышенных температурах (70—90°C). При низких температурах (20—50°C) отверждение полиэфирмалеинатов указанными выше инициаторами возможно лишь при введении ускорителей, вызывающих распад инициаторов, форсируя тем самым реакцию выделения радикалов. В качестве ускорителей используют обычно нафтенаты металлов (Co, Mn, Ca, Ni, V и др.), амины (диметиланилин, диэтиланилин, триэтаноламин и др.) или окислы металлов (например, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Сочетание инициатора и ускорителя обычно называют иницирующей парой. Наиболее часто применяют для холодного отверждения полиэфирмалеинатов иницирующую пару гипериз — 3 мас. ч. и ускоритель «НК» (раствор нафтената кобальта в стироле) — 8 мас. ч. Также применяют иницирующие пары: перекись метилэтилкетона или циклогексанона и нафтенат кобальта; перекись бензоила и диметиланилин; гипериз и ускоритель V (раствор  $V_2O_5$  в кислоте дибутилфосфате) и др.

При 20°C через 20—60 ч после введения иницирующей системы получают прочные, пригодные к эксплуатации изделия, однако в этих условиях отверждение продолжается еще 2—3 недели; процесс может быть ускорен термической обработкой при 80—100°C в течение 3—6 ч.

Основные свойства отвержденных полиэфирмалеинатов даны в табл. 26.

Таблица 26

Основные свойства отвержденных полиэфирмалеинатов

Наименование	ПИ-1	ПИ-3
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1210—1280	1210—1250
Теплостойкость по Вика, °C	100	170
Водопоглощение за 24 ч, %	0,07—0,15	0,10—0,22
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	8—12	4—8
Предел прочности при изгибе, МПа	82,5—110	75,0—125
Твердость по Бринеллю, МПа	140—180	100—150

В отвержденном состоянии полиэфирмалеинаты могут быть прозрачными или непрозрачными. Прозрачные материалы пропускают до 92% света. Отвержденные полиэфирмалеинаты устойчивы к действию неокисляющих кислот, растворов кислот и нейтральных солей, полярных растворителей, но не выдерживают воздействие растворов щелочей, кетонов, хлорированных углеводородов и горячих кислот. Недостатком полиэфирмалеинатов общего назначения (например, ПИ-1) является значительная усадка (до 7—8%), сравнительно невысокая теплостойкость, недостаточная ударная вязкость и горючесть.

Строение и свойства полиэфиракрилатов зависят от строения, числа функциональных групп и соотношения реагентов, а также от природы телогенов. В случае применения бифункциональных компонентов образуются олигоэфиры линейного строения, а при использовании три- и полифункциональных соединений — олигомеры разветвленной структуры.

Полиэфиракрилаты — бесцветные прозрачные жидкости различной вязкости или твердые белые кристаллические продукты с молекулярной массой 300—5000. Свойства полиэфиракрилатов, применяемых в промышленности строительных материалов, приведены в табл. 27.

Основные свойства полиэфиракрилатов

Наименование	МГФ-9	ТМГФ-11
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1165	1180
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4891	1,4890
Молекулярная масса	520	590
Вязкость при 20°C, Па·с	1—1,5	30—50
Эфирное число	393,3	550,0
Бромное число	60,0	72,0

Полиэфиракрилаты — многофункциональные соединения. Полимеризуются и сополимеризуются они с образованием неплавких и нерастворимых полимеров трехмерной структуры. Отверждение их при нагревании (50—120°C) происходит также в присутствии перекисных соединений (перекиси бензоила, дициклогексилпероксидикарбоната и др.). При холодном отверждении применяются иницирующие пары: перекись бензоила и диметиланилин; гидроперекись кумола и нафтенат кобальта и др. Свойства отвержденных полиэфиракрилатов примерно те же, что и у полиэфирмаленнатов.

Общим значительным недостатком ненасыщенных полиэфиров является их горючесть. Снизить горючесть можно введением в них специфических неорганических или органических добавок (трехокси сурьмы, хлорсодержащих парафинов, поливинилхлорида, фосфакрилатов и др.). Применяют также способ введения в цепь эфира атомов галогена и фосфора путем использования в реакции поликонденсации соответствующих компонентов тетрахлорфталевого и гексахлорэндометилентфалевого (хлорэндикового) ангидридов, дихлоргидрина пентаэритрита и др.

Ненасыщенные полиэфирные полимеры получили широкое распространение для производства строительных материалов и изделий. Их применяют для изготовления различного вида стеклопластиков и изделий из них (плоских и волокнистых листов, труб, санитарно-технических изделий в виде ванн, раковин, бачков, арматуры и пр.), изделий из прессовочных материалов, лаков, клеев, литых изделий, покрытий, пластбетонов и т. д.

## Г Л А В А Х I X ПОЛИАМИДЫ

Полиамиды представляют гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы — CONH—.

Впервые синтетические полиамиды были получены в 1862 г. (поли-*и*-бензамид) и в 1899 г. (поли-*ε*-капрамид), а их промышленное производство было налажено в 1938 г. в США. В СССР производство полиамидов начато в 1948 г.



Полиамиды получают в основном тремя методами:

1) гомополиконденсацией аминокислот или их эфиров



2) гетерополиконденсацией дикарбоновых кислот или их эфиров с диаминами



где R, R' и R'' — двухвалентные радикалы;

3) гидролитической и каталитической (анионной или катионной) полимеризацией лактамов  $\omega$ -аминокислот;

4) поликонденсацией дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с диаминами



Для обозначения химического состава полиамидов широко используется числовая система. Одним числом обозначается полиамид, полученный из аминокислоты. Это число соответствует числу углеродных атомов в исходной аминокислоте. Так, полиамид 6 представляет полимер, полученный из  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$  или ее лактама: полиамид 11 — полимер из аминокислоты  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  и т. д.

Дважды числами обозначают полимеры, полученные из диамина и дикарбоновой кислоты. Причем первое число обозначает содержание углеродных атомов в цепях диамина, а второе — в цепи дикарбоновой кислоты. Так, полиамид 66 получают из гексаметилендиамина  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  и адипиновой кислоты  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ .

Сополимеры обозначаются комбинацией соответствующих чисел, после которых в скобках указано соотношение массовых частей компонентов, взятых в реакцию поликонденсации. Так, полиамид 66/6 (60 : 40) получают из полиамида — 66—60 мас. ч. и капролактама — 40 мас. ч.

С началом промышленного производства полиамидов весь выпуск продукции перерабатывался на волокна. В настоящее время полиамиды нашли широкое применение в различных областях техники и используются для изготовления различного вида волокон, тканей, антифрикционных изделий, труб, различных деталей машин и аппаратов, пленок, лаков, клеев и т. д.

В промышленности строительных материалов полиамиды используются для изготовления пленок, труб, тканей для надувных конструкций, ковров, а также для производства лаков и водостойких клеев. Из большого многообразия выпускаемых нашей промышленностью полиамидов рассмотрим только наиболее характерные способы получения полиамидов — поликапролактама (полиамида 6) и полигексаметилендиамида (полиамид 66).

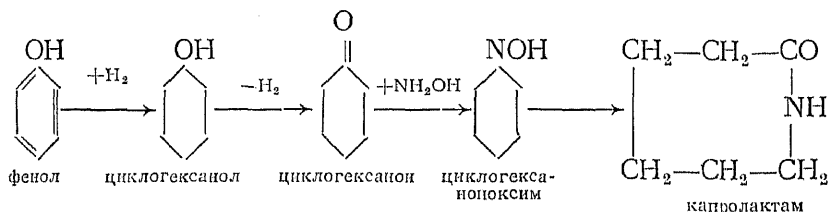
## 1. Сырье

Для производства полиамидов применяют различные аминокислоты (аминокапроновая, аминокислота, аминокислота, аминокислота), диа-

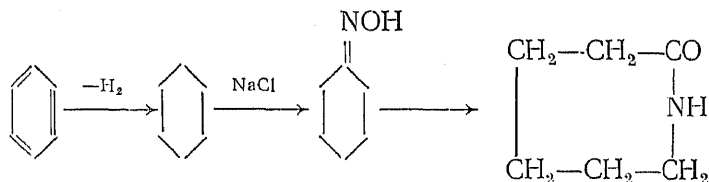
миды (гексаметилендиамин) и дикислоты (адипиновая, себациновая)

Для производства поликапролактама основным сырьем служит капролактама, а для полиамида 66 — адипиновая кислота и гексаметилендиамин.

Капролактама (лактама-ε-аминокапроновой кислоты) получают в основном из фенола, который перерабатывают по схеме



или из бензола



Он представляет белый кристаллический порошок с температурой плавления 68—69°C и кипения 262,5°C. Хорошо растворим в воде (525 г в 100 г воды), спирте, эфире, бензоле и других органических растворителях. Кристаллический капролактама хорошо адсорбирует влагу из воздуха, слеживаясь и намокая. Окисляясь кислородом воздуха, а также под действием солнечного света, он желтеет. Капролактама легко загорается в твердом и расплавленном состоянии. При вдыхании воздуха, содержащего капролактама, наблюдается раздражение слизистых оболочек, а попадание его на кожу вызывает шелушение. Предельно доступная концентрация его в воздухе 10<sup>-5</sup> кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 28

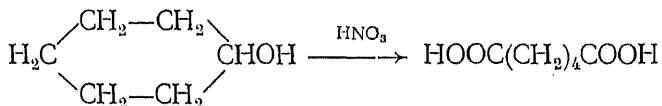
Основные свойства капролактама

Наименование	Марка А	Марка Б
Перманганатное число 3%-ного раствора капролактама, не менее	5000	2000
Окраска 50%-ного раствора в единицах платино-кобальтовой шкалы, не более	5,0	10,0
Содержание летучих оснований, не более, мг·экв/кг	0,6	0,7
Температура кристаллизации, не ниже, °С	68,8	68,7
Содержание циклогексаноноксима, не более, %	0,002	0,004
Содержание железа, не более, %	0,00002	0,00005
Оптическая плотность 50%-ного раствора, не более	0,06	0,10

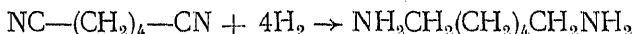
Капролактан (ГОСТ 7850—74\*) выпускается двух марок (табл. 28): марка А — для производства химических волокон и нитей; Б — для полнамидов, используемых для изготовления литневых изделий.

Адипиновая кислота (ГОСТ 10558—72) (бутандикарбоновая-1,4 кислота)  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  представляет бесцветные кристаллы, имеющие температуру плавления не ниже  $150,5^\circ\text{C}$ , а кипения —  $265^\circ\text{C}$  при разрежении 13 кПа, так как при нормальном давлении возгоняется. Растворима в воде (1,5% при  $15^\circ\text{C}$ ), этиловом спирте и ограниченно — в эфире.

В промышленности ее получают окислением циклогексанона или циклогексанола азотной кислотой или кислородом воздуха в присутствии солей марганца



Гексаметилендиамин получают восстановлением динитрила адипиновой кислоты



Он представляет бесцветные блестящие кристаллы в виде крупных пластин или игл, имеющих температуру плавления  $42^\circ\text{C}$  и кипения  $204-205^\circ\text{C}$ . Легко растворяется в воде (960% при  $30^\circ\text{C}$ ), спирте, бензоле и других органических растворителях. На влажном воздухе дымит, жадно поглощает углекислый газ. Его плотность  $1162 \text{ кг/м}^3$ .

Соль АГ представляет собой продукт взаимодействия эквимольных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина  $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2]$ . Чистая соль АГ представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления  $190-191^\circ\text{C}$ , легко растворима в воде (47% при  $18^\circ\text{C}$ ). Кристаллическая соль АГ или ее водный раствор можно хранить длительное время при комнатной температуре. Получение соли АГ мо-

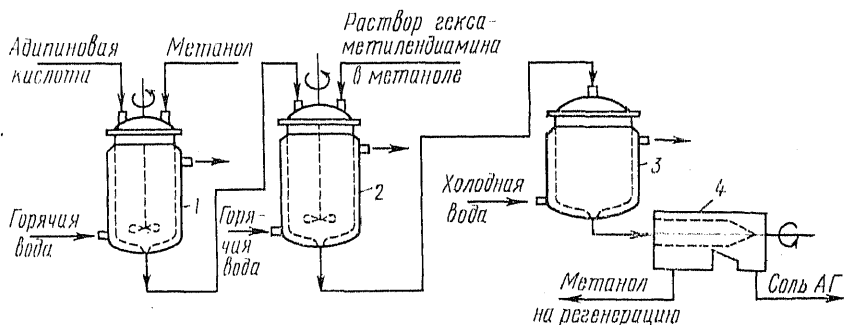


Рис. 91. Схема получения соли АГ

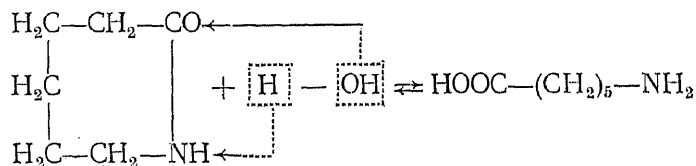
жет быть выделено в отдельный процесс, совмещено с непрерывным производством мономеров (в этом случае кислоту и диамин выпускают не отдельно, а сразу же готовят из них соль) или может входить в непрерывный процесс производства полиамида 6,6.

Для получения соли АГ в обогреваемый аппарат (рис. 91) с мешалкой 1 растворяют в метаноле адипиновую кислоту и полученный 20%-ный раствор постепенно вводят в реактор 2, в котором находится 50%-ный раствор гексаметиленамин в метаноле. При этом за счет теплоты нейтрализации начинается кипение реакционной смеси. Кипящий метанол обеспечивает постоянство температуры в реакторе. Затем реакционную массу перекачивают азотом в аппарат 3, в котором происходит охлаждение раствора. Соль АГ плохо растворима в холодном метаноле, поэтому основное ее количество (около 95% по массе) выделяется в кристаллическом виде. После охлаждения до комнатной температуры соль АГ отделяют на центрифуге 4. Маточный раствор направляют в колонну для отгонки метанола. Из кубового остатка после регенерации метанола можно получить дополнительные количества соли АГ. Для этого его растворяют в воде и, добавляя метанол, выделяют соль.

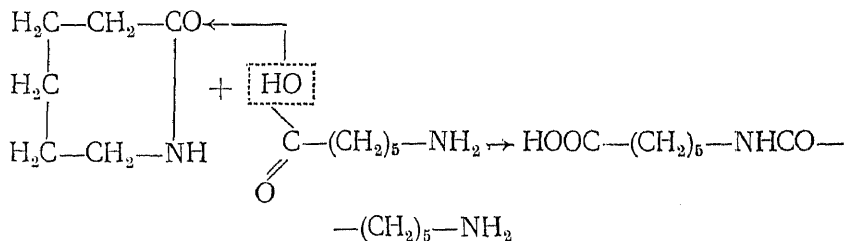
## 2. Получение поликапролактама

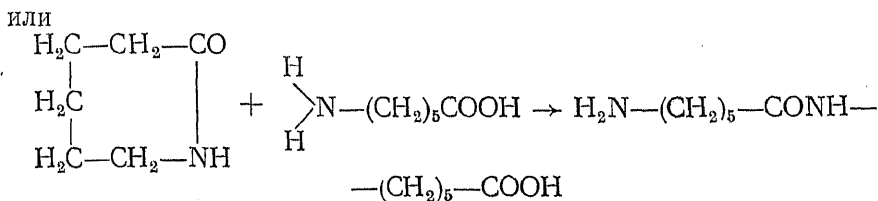
Полимеризация капролактама может происходить только при высокой температуре и в присутствии веществ, инициирующих реакцию полимеризации (активаторов). В качестве активаторов применяют воду, амикапроновую кислоту  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$  и соль АГ  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ .

Активирующее действие воды при высокой температуре можно схематически представить следующим образом: при взаимодействии капролактама с водой образуется аминокaproновая кислота



которая реагирует с молекулой капролактама с образованием димера



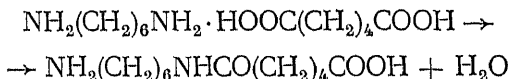


Молекулы димера, реагируя с капролактамом, образуют тримеры и т. д. до образования полимера



Полимеризация происходит за счет разрыва связи N—C в цикле и образовании такой же связи в линейной молекуле, т. е. циклическое соединение превращается в линейный полимер.

Активирующее действие соли АГ основано на отщеплении воды при высокой температуре



Для регулирования степени полимеризации применяют стабилизаторы — вещества, способные присоединяться к одной или обеим концевым группам поликапролактама и блокировать их. Чаще всего применяют карбоновые кислоты (уксусную и адипиновую),

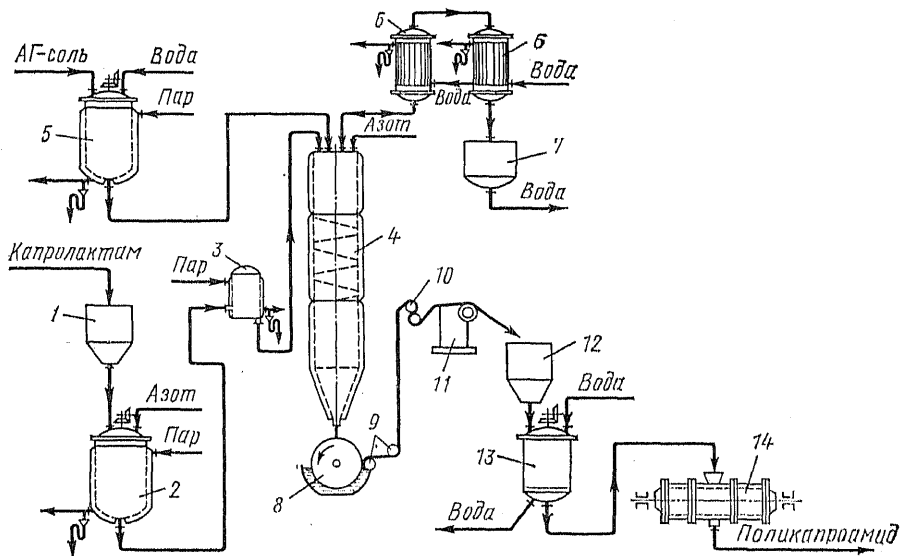
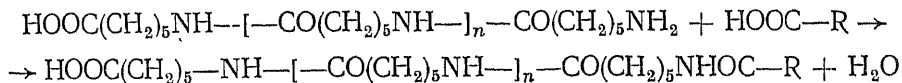


Рис. 92. Схема получения поликапролактама:

1 — бункер капролактама; 2 — плавитель капролактама; 3 — фильтр; 4 — колонна полимеризационная; 5 — аппарат для растворения соли АГ; 6 — теплообменники-холодильники кожухотрубные; 7 — сборник воды; 8 — поливальный барабан; 9 — направляющие валки; 10 — тянущие валки; 11 — резательный станок; 12 — бункер для крошки; 13 — промыватель-экстрактор; 14 — гребковая вакуум-сушилка

которые, присоединяясь к поликапролактаму, образуют замещенные амиды



Варьируя количеством вводимых в реакцию активаторов (воды 3—4%, соли АГ — 0,5—1,5%) и стабилизаторов (уксусной кислоты — 0,07—0,14% и адипиновой — 0,2—0,3%), можно получать полимер с заданной средней молекулярной массой.

Скорость полимеризации зависит от температуры. Полимеризация начинается уже при 130—140°C, но протекает очень медленно; с повышением температуры на 20°C скорость реакции увеличивается в два раза. Но при температуре, превышающей оптимальную (245—260°C), возрастает скорость обратной реакции — термического разложения полимера.

Поликапролактam при высоких температурах с кислородом образует поперечные связи, что ведет к пожелтению продукта и ухудшению его физико-механических и технологических свойств. Поэтому полимеризация капролактама, а также расплавление полимера необходимо производить в среде азота. Кроме того, при полимеризации добавляют антиоксиданты — вещества, предохраняющие полимер от окисления при синтезе и последующем его использовании. В качестве антиоксидантов используют ароматические амины и их производные (ДНФДА, флексамин, аминокс), эфиры некоторых органических кислот и т. д., добавляя их (0,5—1%) в мономер.

Полимеризация капролактама осуществляется в промышленности как периодическим методом, так и непрерывным, который в настоящее время получил наибольшее распространение.

Технологический процесс производства поликапролактама (поликапроамида, полиамида-6 или капрона) непрерывным способом состоит из следующих стадий: подготовки сырья, полимеризации капролактама, фильтрации, охлаждения, измельчения, промывки и сушки полученного полимера (рис. 92). Подготовка сырья заключается в плавлении капролактама и приготовлении 50%-ного водного раствора соли АГ. Кристаллический капролактam насы-

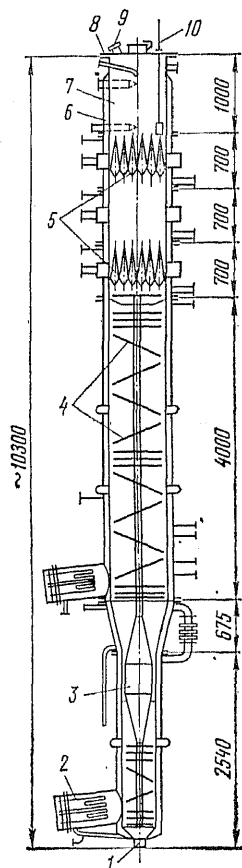


Рис. 93. Полимеризационная колонна производительностью 3000 кг/сут:

- 1 — штуцер; 2 — электронагреватель; 3 — вытеснитель; 4 — перфорированные диски; 5 — калориферы; 6 — обогревающая рубашка; 7 — корпус; 8 — крышка; 9 — смотровое стекло; 10 — уровень

пают в бункер 1 шнекового питателя, откуда подают в плавитель 2, где капролактамы плавятся и нагреваются до 90—95°С. Шнековый питатель работает автоматически в зависимости от уровня жидкого капролактама в плавителе. Расплавленный капролактама непрерывно поступает через фильтр 3 в полимеризационную колонну 4. Раствор соли АГ готовится в аппарате 5 при нагревании и перемешивании. Раствор в определенном количестве непрерывно подается в колонну 4.

Полимеризационная колонна представляет собой вертикальный сварной аппарат (рис. 93), снабженный рубашкой для обогрева. Внутри колонны по высоте 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 фильтром для слива полимера.

Обогрев колонны и фильтры производится парами динила. Существуют и другие типы аппаратов непрерывной полимеризации: аппараты U-образной и Г-образной форм.

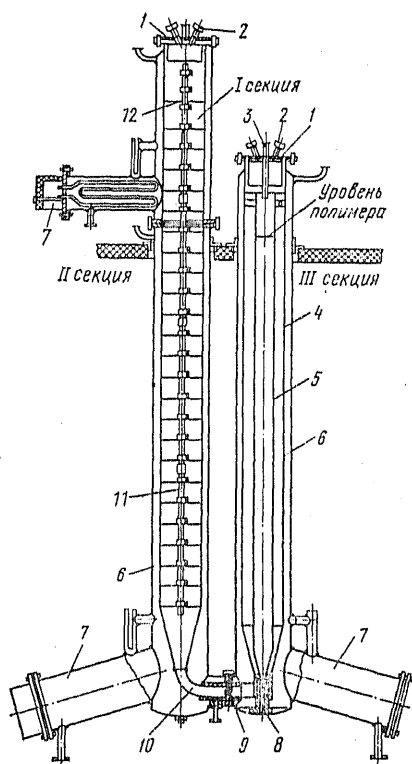


Рис. 94. U-образный аппарат НП:

1 — крышки; 2 — смотровые стекла; 3 — штуцер для уровнемера; 4 — наружная труба; 5 — внутренняя труба; 6 — паровые рубашки; 7 — карманы для электронагревательных пакетов; 8 — разгрузочный штуцер; 9 — поворотная регулирующая заслонка; 10 — соединительный патрубков; 11 — стержень с перфорированными дисками; 12 — уровень капролактама

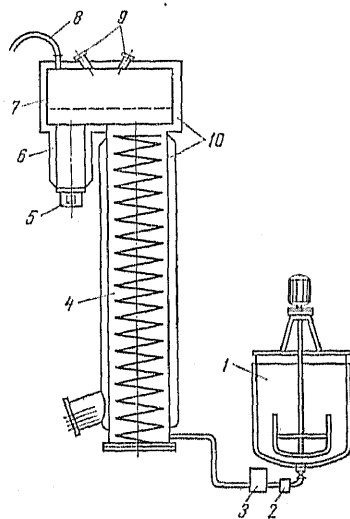


Рис. 95. Г-образный аппарат НП:

1 — расплавитель; 2 — насос для подачи капролактама; 3 — фильтр; 4 — первая секция трубы НП; 5 — насос для выгрузки поликапролактама; 6 — вторая секция трубы НП; 7 — камера для удаления влаги; 8 — патрубок для удаления влаги; 9 — смотровые стекла; 10 — паровые рубашки

Аппарат непрерывной полимеризации НП U-образной формы, состоит из восьми основных и двух соединительных секций (рис. 94). Первая секция обогревается жидким динилом (до  $260 \pm 1^\circ\text{C}$ ), вторая — диниловым паром от отдельно стоящих динильных котлов (до  $265 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Остальные секции обогреваются динильным паром, образующимся в результате местного нагрева динила электропакетами до  $265 \pm 1^\circ\text{C}$ .

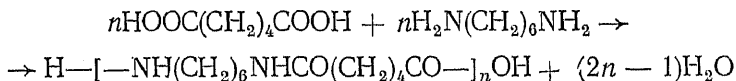
В Г-образном аппарате НП (рис. 95) капролактамы из расплавителя подаются не сверху, а снизу насосом 2. Во время полимеризации расплав в первой секции 4 перемещается снизу вверх. Над трубой расположена камера 7, в которой из расплава удаляется влага. Из камеры расплав поступает в короткую боковую часть аппарата — вторую секцию 6, в нижней части которой находится вентиль и насос 5 для отбора расплава поликапроамида.

В Г-образном аппарате НП, как и в U-образном аппарате НП, получается хорошо обезвоженный и равномерно полимеризованный поликапроамид. Полимеризация проводится при  $270 \pm 5^\circ\text{C}$ ; степень превращения мономера равна 88—90%.

В процессе полимеризации выделяется вода, пары которой, выходя из колонны, увлекают за собой и пары капролактама. Смесь паров поступает в теплообменники 6, в которых капролактамы конденсируются и стекает обратно в колонну, а вода собирается в сборнике 7. Расплавленный полимер из колонны поступает под давлением в фильеру, откуда выдавливается через щель на холодную поверхность поливочного карабана 8 (или в ванну с холодной проточной водой), где охлаждается и в виде лент или жгутов с помощью направляющих 9 и тянущих 10 валков поступает на измельчение в резательный станок 11. Крошка полимера собирается в бункере 12, а затем поступает в промыватель-экстрактор 13, в котором промывается горячей водой для удаления капролактама и низкотемпературных примесей. Высушивают крошку в вакуум-сушильных аппаратах 14 при температуре не выше  $125\text{—}130^\circ\text{C}$  до содержания влаги  $\sim 0,1\%$ .

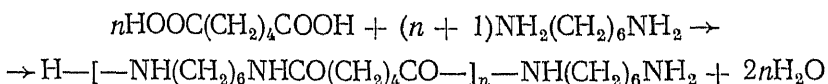
### 3. Получение полигексаметилендипамида

Полигексаметилендипамид (полнамид-66) получают в результате реакции поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

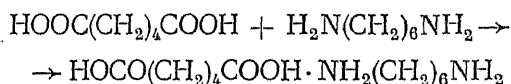


Соотношение исходных компонентов влияет на завершение реакции поликонденсации и величину молекулярной массы полимера. Избыток одного из реагентов способствует образованию цепей полимера, на концах которых находятся группы, присутствующие в избыточном реагенте, что приводит к прекращению реакции роста цепи





При избытке диамина концевыми группами полимера будут  $\text{NH}_2$ , а при избытке кислоты —  $\text{COOH}$ . Производство полиамида-66, а также и других полиамидов осуществляется периодическим способом в автоклавах. Сначала получают соль АГ путем взаимодействия кислоты и гексаметилендиамина



Технологический процесс получения полигексаметиленадипамида (полиамида-66), или анида, состоит из стадий приготовления соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ), поликонденсации соли АГ, фильтрации расплава полиамида, охлаждения, измельчения и сушки полимера (рис. 96). Соль АГ готовят смешением метанольных растворов адипиновой кислоты, поступающей из емкости 1, и гексаметилендиамина в аппарате 2 при нагревании. Выделяющиеся кристаллы соли АГ осаждаются и после охлаждения в промежуточной емкости 3 отделяются от метанола в центрифуге 4. Окончательная очистка соли достигается путем перекристаллизации.

Готовую соль в виде порошка подают на поликонденсацию в реактор — автоклав 5, в который загружают также уксусную кислоту из расчета 1/150 моля на 1 моль соли. Реактор-автоклав представляет собой цилиндрический аппарат емкостью 1—6 м<sup>3</sup>, выполненный из хромоникелевой стали и снабженный рубашкой для обогрева высокотемпературным теплоносителем (дикилом или паром).

По непрерывному методу поликонденсацию проводят в горизонтальном цилиндрическом аппарате со шнековой мешалкой в атмос-

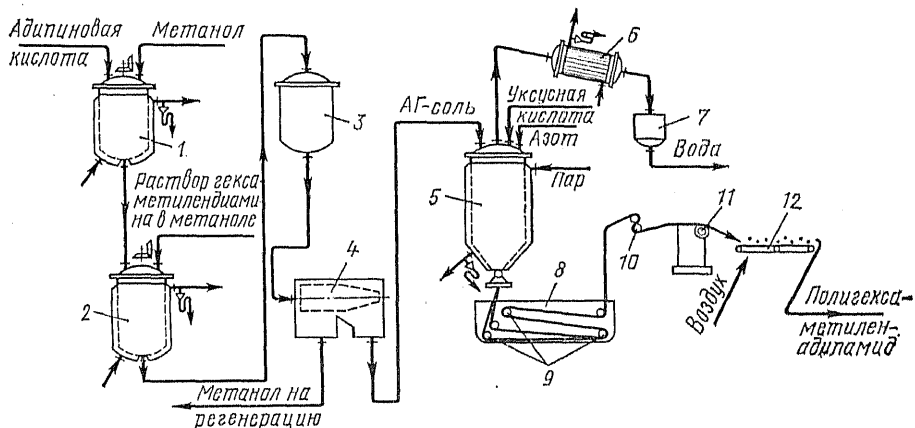


Рис. 96. Схема получения полигексаметиленадипамида

фере чистого азота при постепенном нагреве реакционной смеси до 220°C и давлении 1,76 МПа в течение 1—2 ч и от 220 до 280°C — в течение 1—1,5 ч, а затем снижают давление до атмосферного на 1 ч и снова повышают до 1,76 МПа. При снижении давления выделяющаяся в реакции вода закипает и пары ее перемешивают расплав полимера. Общая продолжительность процесса поликонденсации составляет 6—8 ч. Контроль процесса ведут по количеству выделившейся воды, пары которой конденсируются в холодильнике 6, а конденсат стекает в мерник 7.

По окончании реакции подвижный расплав полиамида с помощью сжатого азота через обогреваемую фильеру в виде жгутов или лент продавливается в ванну 8 с проточной водой, в которой быстро охлаждается и поступает с помощью направляющих валков 9 и тянущих валков 10 на измельчение в резательный станок 11. Гранулы полиамида сушатся в пневмосушилке 12 струей горячего воздуха и поступают на упаковку.

#### 4. Свойства и применение полиамидов

Полиамиды представляют собой твердые роговидные продукты, имеющие цвет от белого до светло-желтого, нерастворимые в обычных растворителях — спиртах, углеводородах, эфирах и т. д., но растворимые в кислотах и фенолах. Механические свойства различных полиамидов близки друг к другу. Температура плавления полиамидов (204—264°C) зависит от количества водородных связей, возможность образования которых определяется в первую очередь стереохимией макромолекул.

Полиамиды являются кристаллическими полимерами и обладают малой полидисперсностью. Молекулярная масса технических полиамидов составляет 8000—25 000. Химическая реакционная способность их невелика; наиболее известной реакцией является гидролиз амидных связей. Вода при температуре до 100°C не действует на амидные связи, но при давлении выше 150°C вызывает полный гидролиз. Сильные органические кислоты (молочная, шавелевая) в водных растворах вызывают распад полиамидов. Окисляющие агенты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и т. д.) и отбеливающие вещества (содержащие свободный хлор) приводят к быстрой деструкции полимера. Полимеры обладают повышенным водопоглощением, но хорошей масло- и бензостойкостью.

В табл. 29 приведены основные свойства рассмотренных выше полиамидов.

Недостатком полиамидов является высокая температура плавления, небольшой интервал пластичности, трудная совместимость с пластификаторами и стабилизаторами. Часть указанных недостатков можно устранить, получая смешанные полиамиды (сополиконденсаты), которые обладают более низкой температурой плавления, лучшей растворимостью и большей зоной пластичности.

Полиамиды можно перерабатывать в изделия различными методами: простым литьем, литьем под давлением, прессованием, валь-

## Основные свойства полиамидов

Наименование	Марка 6	Марка 66
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1140	1140
Относительное удлинение, %	200—350	10—100
Теплостойкость, °С:		
по Мартенсу	50—55	65
по Вика	160—180	230
Температура хрупкости, °С	От —25	От —25
Коэффициент линейного расширения на 1°С	10·10 <sup>-5</sup>	(5—6)10 <sup>-5</sup>
Коэффициент теплопроводности, кДж/(м·°С)	0,24	0,24—0,26
Температура плавления, °С	210—215	255—264
Водопоглощение за 24 ч, %	8—12	7—8
Предел прочности, МПа:		
при растяжении	50—80	80—110
при изгибе	70—100	100—110
при сжатии	85—100	100—120
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	100—130	130—160
Твердость по Бринеллю, МПа	50—80	80—100

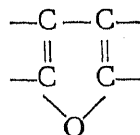
цеванием, каландрированием, экструзией, вытяжкой, штамповкой и центробежной отливкой. Изделия из полиамидов можно сваривать и склеивать 85—98%-ной муравьиной кислотой или раствором полиамида в концентрированной муравьиной кислоте.

Промышленность выпускает много различных марок полиамидов и их сополимеров, которые могут применяться для изготовления строительных материалов и изделий. Из полиамидов изготавливают пленки, трубы, детали машин и аппаратов и различную строительную арматуру. Применяют их также для изготовления лаков и клеев, обладающих хорошей адгезией к бетону, керамике, металлам, пластмассам и другим строительным материалам. Смешанные полиамиды применяют как пленочные материалы, покрытия по дереву, металлу, бетону, керамике и т. д., в качестве прокладочных материалов и клеев.

## ГЛАВА XX

## ФУРАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Фурановые полимеры получили свое название за наличие в звене гетероциклического фуранового кольца



Фурановые полимеры получают на основе фурфуролового спирта, фурфуrolа и фурфуролового спирта или фурфуrolа и ацетона.

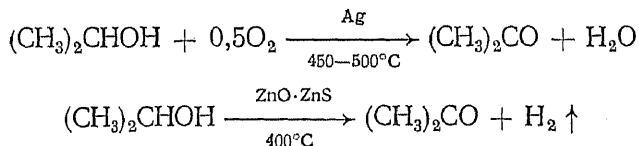
В зависимости от используемых при получении мономеров различают полимеры фурфурольные, фуриловые и фурфуролацетоновые. В настоящее время их производство начинает расширяться в виду освоения дешевого способа получения фурфуrolа из отходов сельского хозяйства и пентозаносодержащего растительного сырья.

Для производства строительных материалов и изделий из этих полимеров наибольший интерес имеют получаемые из фурфуrolа и ацетона фурфуролацетоновый мономер (мономер ФА) и фуриловые олигомеры.

### 1. Получение фурфуролацетонового мономера

Основным сырьем для производства фурфуролацетонового мономера (мономера ФА), применяемого для изготовления строительных материалов и изделий, является фурфуrol и ацетон.

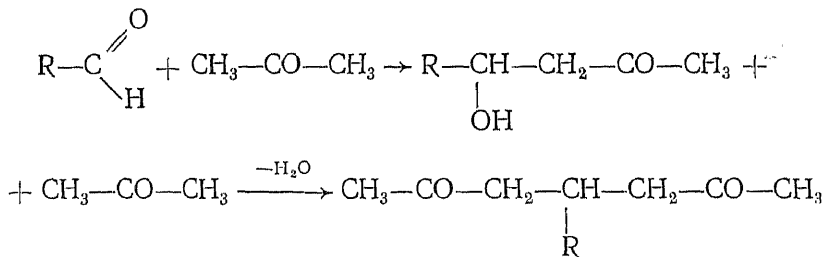
Ацетон (диметилкетон)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  представляет простейший кетон с молекулярной массой 58,08. В промышленности его получают окислением изопропилбензола совместно с фенолом (см. с. 173), а также из пропилена, гидратацией которого сначала производят изопропиловый спирт, который затем перерабатывается в ацетон окислением или дегидрированием



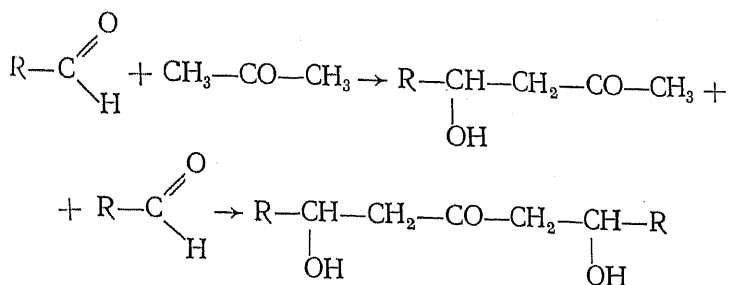
Ацетон технический (ГОСТ 2768—69) представляет бесцветную жидкость с характерным запахом, имеющую температуру плавления  $-95,35^\circ\text{C}$ , кипения  $+56,24^\circ\text{C}$ . Он смешивается с водой и органическими растворителями. Ацетон огнеопасен, температура его воспламенения  $+20^\circ\text{C}$ , пределы взрываемости смесей паров с воздухом — 2,55—12,80%.

Взаимодействие фурфуrolа с ацетоном в зависимости от температуры реакции и их соотношения может протекать по различным схемам:

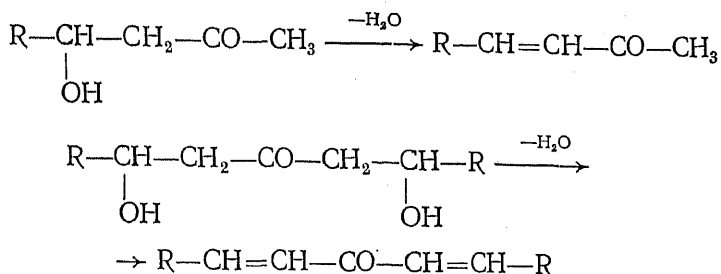
при избытке ацетона



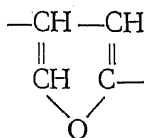
при избытке фурфуrolа



При нагревании в щелочной среде первоначальные продукты конденсации образуют фурффурилиденацетон и дифурффурилиденацетон



где R —



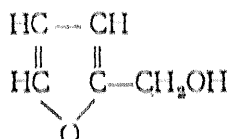
Их смесь (обычно в соотношении 80 : 20) носит название мономера ФА. Технологический процесс получения мономера ФА состоит из следующих операций: конденсации фурфурола с ацетоном, отделения мономера от воды и сушки. Конденсация фурфурола с ацетоном производится в реакторе из углеродистой стали, снабженной мешалкой, рубашкой для нагрева и охлаждения и обратным холодильником. Для производства мономера ФА применяют свежеперегнанный фурфурол. Фурфурол, ацетон, воду и спирт подают в реактор и перемешивают в течение 10 мин, а затем вводят катализатор (20%-ный раствор NaOH). Реакция конденсации экзотермична, поэтому с помощью циркуляции воды в рубашке реактора производят охлаждение реакционной смеси до 55—30°C. При снижении температуры до 30°C, когда заканчивается начальная стадия реакции, температуру смеси поднимают до 86—95°C путем подачи в рубашку реактора горячей воды и при этой температуре выдерживают смесь около 6 ч, в течение которых реакция конденсации фурфурола с ацетоном заканчивается. После этого смесь охлаждают до 20—25°C и производят ее нейтрализацию с помощью серной кислоты до pH=2÷3.

Отделение воды от продукта реакции производят путем отстаивания в течение 1—3 ч с последующим ее сливанием. Сушку мономера ФА осуществляют при нормальном давлении и нагревании в течение 40—70 мин. Высушенный мономер охлаждают и сливают из реактора в тару.

По описанной технологической схеме можно получить и твердые олигомеры (например, ФА-15), проводя реакцию поликонденсации фурфуrolа с ацетоном в присутствии гидроксидов бария в качестве катализатора.

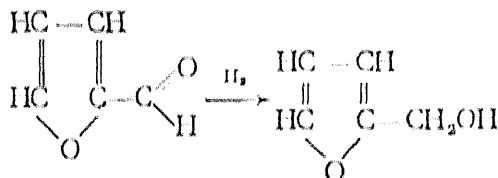
## 2. Получение фуриловых олигомеров

Исходным сырьем для производства фуриловых полимеров является фуриловый спирт

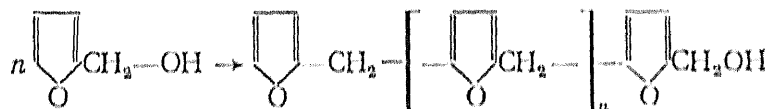


Он представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 171—172°C и плотностью 1129 кг/м<sup>3</sup>. Фуриловый спирт хорошо растворим в воде, спиртах и других органических растворителях (спирте, ацетоне, диоксане). При хранении на воздухе и при перегонке он частично осмоляется.

В промышленности фуриловый спирт получают гидрированием фурфуrolа



Гомополиконденсация фурилового спирта протекает с выделением воды по схеме



Технологические процессы получения фуриловых олигомеров различных марок в общем сходны и различаются лишь рецептурой исходной смеси и режимами. Типичным термореактивным фуриловым олигомером является ФЛ-2, получаемый поликонденсацией фурилового спирта в присутствии воды и малеинового ангидрида. Процесс производства смолы состоит из трех стадий: конденсации, нейтрализации и сушки (рис. 97).

В реактор (аналогичный используемому при синтезе резольных феноло-формальдегидных олигомеров) с включенным обратным холодильником при перемешивании последовательно загружают фуриловый спирт с концентрацией не ниже 98% (90,7 мас. ч.), воду (9 мас. ч.) и катализатор — малеиновый ангидрид (0,30—0,36 мас. ч.), предварительно растворенный в 1—1,5 л горячей воды. Количество малеинового ангидрида определяется кислотностью реакционной массы, рН которой должен быть 1,5—3,5. При достижении необходимого рН в рубашку реактора подают пар до начала кипения массы (70—72°C). Затем подогрев прекращают, и температура реакционной массы начинает повышаться до 95—102°C за счет теплоты экзотермической реакции. В случае подъема температуры выше 102°C в рубашку подают холодную воду.

Поликонденсацию проводят в течение 130—150 мин и контролируют по вязкости образующегося продукта. По достижении требуемой вязкости в рубашку подают воду для охлаждения и полученный продукт нейтрализуют путем добавления 0,3 мас. ч. едкого натра в виде 50%-ного водного раствора. Нейтрализацию ведут при 50—60°C в течение 20—30 мин при непрерывном перемешивании, затем олигомер сушат под вакуумом (остаточное давление 20—83 кПа) при постоянном повышении температуры до 95—100°C. Готовый олигомер охлаждают до 60°C и сливают. Выход олигомера ФЛ-2 составляет 80—85% от массы фурилового спирта.

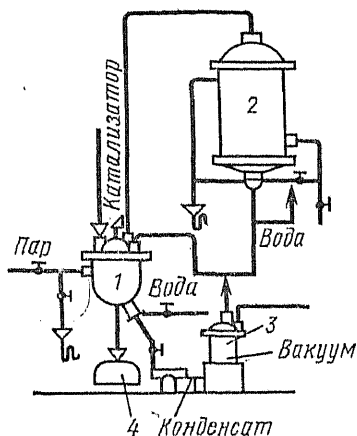


Рис. 97. Схема получения олигомера ФЛ-2:  
1 — вакуум-варочный аппарат; 2 — холодильник; 3 — сборник воды; 4 — сборник олигомера

### 3. Свойства и применение фурановых полимеров

Мономер ФА при нормальной температуре представляет жидкость желтовато-коричневого цвета с температурой кипения 160—240°C, нерастворимую в кетонах, сложных эфирах и эфирах этиленгликоля.

Основные свойства мономера ФА:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1090—1170
Кислотность (в пересчете на серную кислоту), не более, %	0,1
Растворимость в ацетоне	Полная
Вязкость при 20°C, не более, Па·с	0,5
Влажность, не более, %	2,5
Время желатинизации на плитке при 170—180°C в присутствии 3% бензолсульфокислоты, с	30—110

### Основные свойства олигомера ФА-15:

Вязкость по Освальду 50%-ного раствора в ацетоне при 20°C, Па·с	20—40
Температура каплепадения по Уббеллоде, °С	80—120
Влажность, не более, %	10

Основные свойства олигомера ФЛ-2, представляющего вязкую малоподвижную жидкость от темно-коричневого до черного цвета:

Сухой остаток, не менее, %	65
Скорость желатинизации при 250°C, не более, с	350
Вязкость по ВЗ-4, не более, с	350

Мономер ФА отверждается на холоду или при нагревании в присутствии кислых катализаторов: бензосульфокислот, *n*-толуолсульфохлорида и т. п. При отверждении начальные продукты конденсации (фурфурилиденацетон и дифурфурилиденацетон) или растворимые полимеры различной вязкости под влиянием кислот или нагревания переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Процесс отверждения, подобно отверждению феноло-формальдегидных полимеров, можно разделить на стадии. В первой стадии фурфурилиденацетон и дифурфурилиденацетон образуют низкомолекулярные (до 1350) полимеры, растворимые в ацетоне, диоксане и других органических растворителях. Скорость реакции зависит от количества отвердителя и температуры. Во второй стадии наблюдается потеря полимером растворимости в органических растворителях, хотя и сохраняется способность набухания. В третьей стадии отверждения полимеры становятся неплавкими, нерастворимыми и ненабухаемыми. Отверждение полимеров на второй и третьей стадии происходит за счет дальнейшей полимеризации по этиленовым связям. Точная структура отвержденных полимеров пока неизвестна, но, по-видимому, между макромолекулами образуются мостики за счет раскрытия двойных связей фуранового кольца.

Олигомер ФЛ-2 отверждается при 120—140°C в присутствии малеиновой кислоты и ряда других кислотных катализаторов. На холоду он отверждается под действием контакта Петрова, хлористоводородной соли анилина, соляной и серной кислот и некоторых других катализаторов.

Неотвержденные фурановые олигомеры хорошо совмещаются с пластификаторами, различными терморезистивными полимерами, натуральными и синтетическими каучуками, асфальтами. В присутствии сильных минеральных кислот они быстро чернеют, твердеют и становятся хрупкими и неплавкими. Более слабые кислоты (малеиновая, щавелевая, фосфорная) действуют медленно и олигомеры длительное время остаются вязкими. Для отверждения при нормальной температуре целесообразно использовать бензол- и толуолсульфокислоты; при этом скорость отверждения достаточно велика.

Мономер ФА начинает довольно широко применяться в производстве строительных материалов и изделий. На его основе приго-



товляют бесцементные прочные, водо-, масло- и кислотостойкие растворы и бетоны.

Олигомер ФЛ-2 применяют в качестве связующего слоистых пластиков, для получения антикоррозионных замазок с наполнителями (графитом, асбестом, диабазовой мукой), а также в качестве клеев.

Отличительными свойствами пространственных фурановых полимеров является большая величина пиролитического остатка («коксового числа»), достигающая иногда 85—90%, высокая теплостойкость (до 300—500°C) и универсальная химическая стойкость при воздействии агрессивных сред (кроме сильных окислителей). Однако отверждение фурановых олигомеров сопровождается значительным увеличением их плотности (от 1100 до 1500 кг/м<sup>3</sup>) и, следовательно, большой усадкой, что приводит к растрескиванию материала и ухудшению его адгезии. Поэтому фурановые полимеры используют, как правило, в сочетании с минеральными порошкообразными или волокнистыми наполнителями, которые не только снижают усадку, но и дают возможность эксплуатировать фурановые полимеры при повышенных температурах.

Пластрастворы и пластбетоны на основе мономера ФА отличаются высокой химической стойкостью к кислотам, солям, щелочам и растворителям даже при температурах 100—120°C. Они устойчивы ко всем горячим кислотам, за исключением азотной и хромовой. Незначительная пористость (0—3%) обеспечивает им непроницаемость для воды, нефтепродуктов и газов, водопоглощение достигает 0,01%; капиллярное всасывание отсутствует. Термостойкость растворов и бетонов на основе ФА достигает 150—200°C.

Пластрастворы применяют для соединения кислотоупорных плиток, черепицы и кирпичей для футеровки металлических аппаратов, изготовления полок и различных аппаратов в цехах химических заводов. Пластбетон используют при строительстве тоннелей, шахт и гидротехнических сооружений, для изготовления полов, кровель в химическом строительстве.

Мономер ФА применяют также для изготовления клеев, лаков, пропиточных растворов, формовочных и прессовочных материалов, пенопластов. Так, на основе мономера ФА изготавливают универсальный клей с добавлением стирола, эпоксидных олигомеров и отвердителя — полиэтиленполиамин. Он склеивает почти все виды пластмасс (за исключением полиэтилена и поливинилхлорида), металлы, керамику, асбоцемент, дерево, бумагу и т. д. и имеет высокие адгезионные свойства. После отверждения обладает повышенной водо- и химической стойкостью. Пропитка 50%-ным раствором мономера ФА в фурфуроле с последующим отверждением его кислотным катализатором делает древесину трудногорюемой, устойчивой к грибкам и гниению. При совмещении мономера ФА и эпоксидного олигомера в различных соотношениях получают антикоррозионные лаковые покрытия, клеевые и заливочные композиции.

Олигомер марки ФА-15 применяют для производства теплоизоляционного материала.

# РАЗДЕЛ III

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

### ГЛАВА XXI

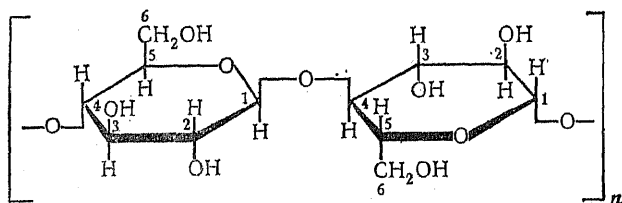
#### ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Начало применения природных и модифицированных природных полимеров относится ко второй половине XIX в. В 1872 г. путем пластификации нитроцеллюлозы камфорой был получен целлулонд, который явился родоначальником обширного класса материалов на основе производных целлюлозы. А в 1897 г. изобретен галалит — первый пластик на основе химически модифицированных белковых веществ. В последующие годы эти полимеры получили широкое промышленное применение.

В настоящее время в связи с большим промышленным производством полимеризационных и поликонденсационных полимеров роль модифицированных природных полимеров стала снижаться. Это относится к полимерам, получаемым путем химической модификации белковых веществ из пищевых продуктов. Для производства строительных материалов и изделий они практически не применяются и в настоящем курсе не излагаются. Производство модифицированных природных полимеров на основе целлюлозы продолжает развиваться, что объясняется доступностью и дешевизной сырья: древесины и хлопка.

#### 1. Целлюлоза

Целлюлоза, или клетчатка, является одним из наиболее распространенных в природе органических веществ; она составляет существенную часть всех растений. Целлюлоза представляет собой природный линейный полимер следующего строения:



Как видно из формулы, цепь целлюлозы образована из звеньев, состоящих из двух групп  $C_6H_{10}O_5$  — остатков глюкозы, попарно соединенных между собой посредством атома кислорода, связывающего первый углеродный атом одного остатка с четвертым углерод-

ным атомом второго остатка глюкозы. Формулу целлюлозы можно выразить также в следующем виде:  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ .

В зависимости от молекулярной массы различают  $\alpha$ -целлюлозу и гемицеллюлозу.  $\alpha$ -Целлюлозой называют высокомолекулярную часть природной целлюлозы, имеющей молекулярную массу 50 000—650 000 и выше ( $n=3000—4000$ ). Из хлопка можно получить целлюлозу даже с молекулярной массой выше 1 500 000. Гемицеллюлоза имеет молекулярную массу меньше 16 200, т. е.  $n < 100$ . Она растворяется в 18%-ной щелочи.

В настоящее время для получения целлюлозы, которую применяют для производства модифицированных полимеров целлюлозы, используют древесину или хлопок. Из древесины получают так называемую древесную целлюлозу, а из хлопка — целлюлозу самого высшего качества.

Для получения древесной целлюлозы обычно используют сль, которая содержит около 60% целлюлозы. Процесс производства целлюлозы заключается в отделении последней от лигнина, а также смол, пентозанов, жиров и других веществ, содержащихся в древесине. Это достигается варкой древесины в растворе бисульфита кальция с 3—6% свободного сернистого ангидрида при 125—150°C под давлением 0,4—0,6 МПа в течение 10—15 ч. После варки целлюлозная масса промывается и из нее механически удаляются непрочваренные частицы древесины и песок, а затем она сгущается путем удаления части воды. Далее производится отбелка целлюлозы в две ступени с целью удаления остатков гемицеллюлозы (10—12%). Первая ступень заключается в обработке целлюлозы хлором, а затем 0,5—1%-ным раствором едкого натра при 95—100°C в течение 3—4 ч. Затем целлюлозу подвергают действию разбавленного раствора гипохлорита натрия или белильной извести.

Древесная целлюлоза, предназначенная для химической переработки, выпускается в виде картона или волокнистой массы. Она характеризуется следующими показателями: содержанием  $\alpha$ -целлюлозы — не ниже 89,5%, лигнина — не выше 0,65%, смол и жиров — не выше 0,6%, золы — не выше 0,2%; смачиваемостью — не ниже 20 г; вязкостью 0,05—0,3 Па·с.

Для получения целлюлозы самого высшего качества (сорт Ц) используют хлопок, для чего на хлопкоочистительных заводах его подвергают обработке на специальных машинах, при этом отделяется 30—33% (по массе) текстильного волокна длиной 25—40 мм. Затем на линтерных машинах отделяют 11—16% короткого волокна хлопкового пуха, который находится на семенах хлопка, и производят сортировку хлопковых волокон по длине. Для химической переработки лучшими являются волокна длиной менее 11 мм.

Хлопковый пух подвергают облагораживанию (очистке), так как в нем содержится значительное количество нежелательных примесей, особенно лигнина (до 3%). Основной операцией при очистке хлопкового пуха является щелочная варка — бучение. Она производится в варочном котле (рис. 98) в течение 3—6 ч под давлением около 0,3 МПа в 1,5—3%-ном растворе щелочи при соотноше-

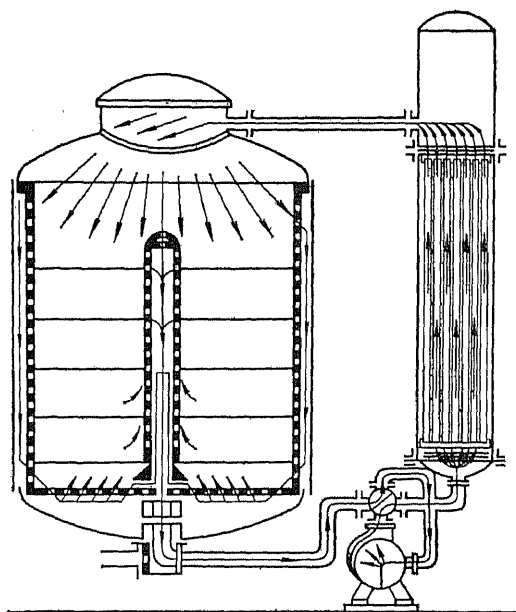


Рис. 98. Схема варочного котла и циркуляции в нем щелочи

нии материала к раствору 1:5—1:10. Кроме облагораживания целлюлозы (удаления нежелательных примесей) при бучении производится также частичная деструкция целлюлозы, что ведет к снижению ее молекулярной массы. Изменением условий бучения можно получить хлопковую целлюлозу с заданной молекулярной массой, которая контролируется с помощью вязкости раствора целлюлозы.

После щелочной варки хлопковая целлюлоза подвергается промывке от варочных щелоков, а затем отбелке раствором белильной извести. Далее хлопковая целлюлоза обрабатывается слабым раствором кислоты и про-

мывается водой. С помощью центрифуги вода частично удаляется из целлюлозы, которую затем разрыхляют и сушат. Хлопковая целлюлоза (сорт Ц) имеет следующие показатели: содержание  $\alpha$ -целлюлозы — не менее 98,5%, золы — не более 0,1%; смачиваемость — не менее 150 г; вязкость 1,15—1,50 Па·с.

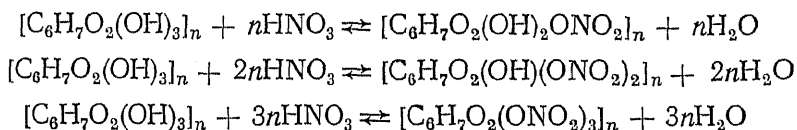
## 2. Получение сложных и смешанных эфиров целлюлозы

При взаимодействии целлюлозы с кислотами образуются сложные эфиры (реакция этерификации). Целлюлоза является твердым высокомолекулярным веществом, поэтому этерификация ее протекает значительно сложнее, чем при взаимодействии низкомолекулярных веществ.

Для производства строительных материалов находят применение сложные эфиры целлюлозы: азотнокислые (нитроцеллюлоза или коллоксилин) и уксуснокислые (ацетилцеллюлоза), а из смешанных — ацетобутират.

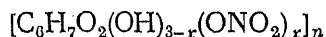
**Нитроцеллюлоза.** Азотнокислые эфиры целлюлозы называют нитратами целлюлозы или по укоренившейся привычке — нитроцеллюлозой, а процесс получения азотнокислых эфиров — нитрацией.

Так как в звене целлюлозы  $C_6H_7O_2(OH)_3$  имеется три гидроксилы, способных к замещению, то реакция нитрации может протекать с образованием одно-, и двух- и трехзамещенных эфиров



Степень замещения определяется по содержанию в полученной нитроцеллюлозе азота. Однозамещенные эфиры содержат теоретически 6,7% азота, двухзамещенные — 11,1% и трехзамещенные — 14,4%.

Но процесс нитрации является обратной реакцией и наряду с эфиробразованием идет процесс гидролиза. Вследствие этого, а также и в зависимости от условий реакции нитрации обычно образуется смесь азотнокислых эфиров разных степеней замещения с общей формулой



где  $x$  — число замещенных гидроксильных групп в звене;  $n$  — число звеньев в макромолекуле. При получении нитроцеллюлозы определяют среднее содержание азота в нитроцеллюлозе и по нему судят о степени замещения.

Одновременно с процессом этерификации целлюлозы при получении нитроцеллюлозы может происходить процесс деструкции макромолекулы целлюлозы под влиянием кислот, участвующих в реакции. Этот процесс ведет к снижению молекулярной массы получаемой нитроцеллюлозы.

Нитроцеллюлозу (НЦ) с содержанием азота 10,7—12% называют коллоксилином, а с более высоким содержанием азота — пироксилином, который идет для изготовления бездымного пороха.

Технологический процесс получения коллоксилина состоит из следующих стадий приготовления нитрационной кислотной смеси; подготовки целлюлозного сырья, нитрации целлюлозы, стабилизации коллоксилина, обезвоживания коллоксилина. Приготовление нитрационной кислотной смеси производится в вертикальных аппаратах с мешалками. Состав нитрационной смеси: воды — 15,5—19,5%; азотной кислоты — 18,5—21%; окислов азота — менее 5%, серной кислоты — 55%. Подготовка целлюлозы к нитрации сводится к разрыхлению целлюло-

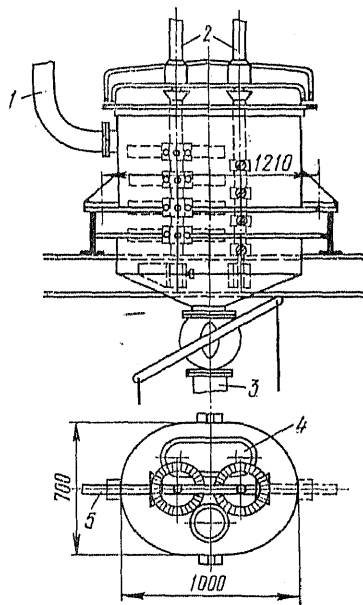


Рис. 99. Нитратор:

1 — трубопровод для подачи кислоты; 2 — мешалки; 3 — трубопровод для спуска массы в центрифугу; 4 — люк для загрузки целлюлозы; 5 — привод мешалок

зы на трепальных машинах и последующей сушке ее до содержания влаги не более 1,5%.

Нитрация целлюлозы является основной и самой существенной операцией в производстве коллоксилина. Эта операция проводится в нитраторах с двумя мешалками (рис. 99) емкостью 650—700 л. В нитратор по трубопроводу сначала заливают  $\frac{1}{3}$  кислотной смеси при работающих мешалках. Затем через люк загружают целлюлозу с одновременной заливкой нитрационной смеси. Количество нитрационной смеси в 40—50 раз больше количества целлюлозы (модуль ванны от 1:50 до 1:40 — отношение количества целлюлозы к количеству кислотной смеси). Нитрация продолжается около 25 мин при температуре 35—47°C; выбор температуры в указанных пределах зависит от молекулярной массы целлюлозы. После этого масса спускается через нижний люк нитратора в центрифугу, где происходит отделение нитроцеллюлозы от кислотной смеси.

Стабилизация коллоксилина заключается в ряде последовательных промывок полученного материала горячей водой и слабым раствором соды (0,03%) до полной нейтрализации остатков кислот и для разрушения сложного серноазотнокислого эфира (сульфонитрата) целлюлозы. Стабилизированный коллоксилин обезвоживается на центрифуге до 28—30% влажности.

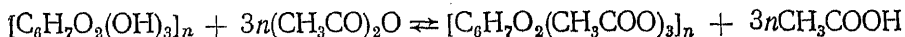
Коллоксилин хранят и транспортируют во влажном состоянии — в водном или спиртовом. Количество воды или спирта в нем должно быть 35—40%. Обезвоживание коллоксилина осуществляют путем вытеснения воды 92%-ным спиртом. Применение более крепкого спирта не рекомендуется, так как коллоксилин частично будет растворяться в нем. По внешнему виду коллоксилин представляет собой рыхлую волокнистую массу белого цвета, весьма напоминающую исходную целлюлозу.

#### Основные свойства коллоксилина:

Содержание азота, %	10,76—11,26
Растворимость в спирто-камфорном растворителе, не ниже, %	99,2
Вязкость, усл. град	1,5—2,5
Разложение коллоксилина при 106,5 ± 0,5°C не ранее чем через, ч	7
Количество спирто-водной влаги, не более, %	40

Коллоксилин обладает небольшой гигроскопичностью, которая зависит от степени замещения. К серьезным недостаткам его следует отнести легкую воспламеняемость и горючесть, а также малую стойкость к действию тепла и света. Применяют коллоксилин для получения коллоксилинового линолеума и целлулоида.

Ацетилцеллюлозу (АЦ) получают с помощью реакции ацетилирования — гидроксилы целлюлозы замещают радикалами уксусной кислоты. Реакция ацетилирования целлюлозы в отличие от реакции нитрации протекает лишь с уксусным ангидридом в присутствии ледяной уксусной кислоты и катализатора



Чтобы реакция проходила легче, целлюлозу подвергают специальной предварительной обработке — активации. Она заключается в обработке целлюлозы ледяной уксусной кислотой для частичного ее набухания.

При ацетилировании в качестве первичного продукта всегда получается трехзамещенный эфир-триацетат целлюлозы, в котором содержится 62,5% связанной уксусной кислоты. Для получения менее замещенных эфиров триацетат целлюлозы подвергают обратной реакции — частичному гидролизу (омылению), в результате чего получают вторичные ацетаты со степенью замещения менее трех (диацетат и моноацетат с содержанием связанной уксусной кислоты 48,7 и 29,4%).

АЦ получают двумя основными методами: гомогенным, когда образующаяся АЦ гидролизуется и растворяется в ацетилирующей смеси, и гетерогенным, когда АЦ не растворяется в ацетилирующей смеси и сохраняет свое волокнистое строение. Для изготовления АЦ применяют хлопковую целлюлозу высшего качества — сорт Ц. В промышленности для производства АЦ гомогенным методом используют два способа, отличающиеся применяемым растворителем: в одном случае растворителем является уксусная кислота, в другом — метилхлорид.

Процесс, в котором растворителем является уксусная кислота, состоит из следующих операций: подготовки сырья, активации целлюлозного сырья, ацетилирования, частичного гидролиза (омыления), высаживания АЦ, промывки, стабилизации, сушки, регенерации уксусной кислоты. Подготовка сырья состоит в разрыхлении целлюлозы на волчках и приготовления ацетилирующей смеси (уксусный ангидрид, уксусная кислота (в соотношении 3:5) и катализатор). В качестве катализаторов применяют серную или хлорную кислоту. Предпочтение следует отдать хлорной кислоте, так как она не образует вредных сульфозэфиров и обладает большим каталитическим действием. Активация целлюлозы производится путем обработки целлюлозы ледяной уксусной кислотой (в соотношении 1:1) при 30—45°C в течение 6—7 ч.

Ацетилирование ведут 4—7 ч при максимальной температуре 30—35°C в аппаратах из кислотоупорного металла, снабженных рубашкой для охлаждения и мешалкой (ацетиляторах). В ацетилирующей смеси обычно содержится (от массы целлюлозы) 300% ангидрида, 400—600% уксусной кислоты и 8—12% серной или хлорной кислоты. Модуль ванны при ацетилировании находится в пределах от 7:1 до 10:1. Образовавшаяся АЦ полностью растворяется в уксусной кислоте с образованием сиропа определенной вязкости.

Гидролиз частичный (омыление) производится путем введения воды и дополнительного количества серной кислоты. Вода вводится вместе с уксусной кислотой с таким расчетом, чтобы уксусная кислота в сиропе составляла 92—95%. Общее количество серной кислоты составляет около 15%. Гидролиз продолжается 12—14 ч при 40—45°C. При этом происходит частичный гидролиз триацетата в

диацетат. Для прекращения операции омыления вводят уксуснокислый натрий, который нейтрализует катализатор — серную кислоту. В результате этой операции в растворе получается ацетоно-растворимая ацетилцеллюлоза — диацетат.

Высаждение АЦ из раствора уксусной кислоты производят добавлением к сиропу разбавленной (8—15%-ной) уксусной кислоты, в результате чего общая концентрация уксусной кислоты в сиропе снижается до 30%. В результате этого АЦ выпадает из раствора.

Промывка высаженной ацетилцеллюлозы осуществляется для удаления раствора уксусной кислоты в аппарате с мешалкой — промывателе.

Стабилизация заключается в удалении из АЦ сульфатов и ацетосульфатов целлюлозы, которые разлагаются при нагревании с водой. Затем АЦ тщательно промывается водой и отжимается на центрифугах. Сушка АЦ ведется в гребковой барабанной вакуум-сушилке при разрежении 71,5—78 кПа и температуре 60—80°C до содержания в АЦ влаги 3%.

Регенерация уксусной кислоты проводится на специальной установке, куда она поступает после высаживания АЦ, первичной и вторичной промывки готового продукта.

Получение ацетилцеллюлозы с применением метиленхлорида является наиболее совершенным процессом, так как он позволяет резко увеличить производительность, т. е. загружать в ацетилятор сразу около 2000 кг целлюлозы. Это становится возможным за счет того, что метиленхлорид действует как саморегулятор температуры и прекрасный охладитель, так как при 40°C он начинает испаряться и отбирает тепло, выделяющееся при реакции ацетилирования. Процесс получения АЦ с применением метиленхлорида аналогичен вышеописанному с применением уксусной кислоты. Поэтому остановимся только на особенностях этого процесса.

Активация целлюлозы производится в активаторе, представляющем собой аппарат корытообразной формы с мешалкой, имеющей две скорости вращения (4 и 40 об/мин), а также прямой и обратный ход. Активация ведется орошением (обрызгиванием) разрыхленной целлюлозы ледяной уксусной кислотой (40% от массы целлюлозы) с температурой до 110°C и перемешиванием в течение 20 мин. Температура в активаторе составляет около 60°C.

Ацетилирование производится в ацетиляторе, представляющем горизонтальный цилиндрический аппарат емкостью 25 м<sup>3</sup>, с рубашкой для обогрева и охлаждения и мешалкой, имеющей четыре скорости вращения — 4, 7, 10 и 17 об/мин. В ацетиляторе целлюлоза подвергается обработке уксусным ангидридом при 20°C, а затем ацетилирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида (38 мас. ч.), метиленхлорида (340—100 мас. ч.) и серной кислоты (0,2—0,6 мас. ч.).

Модуль ванны при ацетилировании 8:1. Обработку ацетилирующей смесью ведут в три приема. После обработки образуется триацетат в виде сиропа.

Омыление триацетата производится в две стадии: гидролиз под



давлением в ацетиляторе и гидролиз открытый в высадителе. Гидролиз под давлением ведут в ацетиляторе, куда под давлением 0,4 МПа подают воду при температуре 75°C. Она разрушает избыточный ангидрид и при перемешивании и нагревании до 57—58°C гидролизует триацетат. Давление в ацетиляторе составляет 0,17 МПа. В качестве катализатора применяют  $H_2SO_4$ . Гидролиз продолжается около 3,5 ч, после чего сироп в ацетиляторе охлаждается до 45°C, а давление снижается до 0,15 МПа. Затем добавляют вторую порцию воды, и концентрация уксусной кислоты в сиропе составляет 82%.

Охлажденный сироп выгружается в высадитель, где производится открытый гидролиз при 50°C в течение 6—7 ч до достижения заданной степени замещения, определяемой «водным числом» сиропа. Гидролиз прекращают путем введения раствора уксуснокислого натрия, который нейтрализует катализатор — серную кислоту.

Высаживание производится в вертикальном аппарате с мешалкой якорного типа. Вначале ведется отгон метилхлорида из сиропа при помощи горячей воды (75°C). Оставшаяся часть метилхлорида отгоняется под вакуумом при 74—76°C. Затем при помощи разбавленной уксусной кислоты (10—12%) высаждают АЦ из сиропа.

Для удаления довольно крупных кусков из высаженной АЦ производится измельчение на мельницах предварительного измельчения, куда подается АЦ вместе с маточным раствором, а затем в мельнице окончательного помола.

Промывка осуществляется в вертикальном сосуде с мешалкой и сечатым дном. Измельченная АЦ сначала промывается отработанной уксусной кислотой (4%), а затем чистой водой до нейтральной реакции. Промытая АЦ вместе с водой из промывателя поступает в аппарат с мешалкой — флотатор, где производится одна промывка жесткой водой с целью повышения термостабильности ацетилцеллюлозы. После этого ведут обезвоживание и сушку. Водная взвесь АЦ поступает в горизонтальную центрифугу, имеющую 1000 об/мин, где обезвоживается до содержания влаги 60%, и затем в вакуум-сушилку. Сушка вначале производится при 40°C и остаточном давлении 4,9 кПа, а через 4 ч температура поднимается до 50—60°C. Сушка продолжается до содержания влаги 3—5%.

Получение ацетилцеллюлозы гетерогенным методом, по существу, включает те же стадии, что и описанный выше процесс производства диацетата, но с некоторыми изменениями. При этом процесс получения АЦ состоит из следующих операций: подготовки сырья, активации целлюлозы; ацетилирования; нейтрализации; вытеснения ацетилирующей смеси бензолом; отгонки бензола; водной промывки; частичного гидролиза триацетата; промывки, сушки, регенерации отработанной ацетилирующей смеси. Все стадии процесса, начиная с активации и до сушки, проводятся в одном аппарате — ацетиляторе, представляющем собой горизонтальную центрифугу емкостью 5 м<sup>3</sup>. Внутри корпуса ацетилятора вращается с различной регулируемой скоростью перфорированный барабан.

Подготовка сырья состоит в разрыхлении хлопковой целлюлозы и приготовления ацетилирующей смеси следующего состава: уксусный ангидрид —  $62 \pm 2\%$ , уксусная кислота —  $18,5 \pm 1\%$ , бензол —  $19,5 \pm 1\%$ , а также в приготовлении смеси для нейтрализации. Активация целлюлозы производится в ацетиляторе 95—97%-ной уксусной кислотой при 45—50°C в течение 1 ч при скорости вращения барабана 14—18 об/мин с последующим отжимом активирующей смеси путем увеличения числа оборотов. Модуль ванны при активации 1:13.

Ацелирование проводится путем прилива в ацетилятор ацетилирующей смеси. Модуль ванны около 1:10. После заливки кислотной смеси загружают бензол. При достижении температуры в ацетиляторе 25°C начинают вводить катализатор, подача которого продолжается 1—2 ч. Катализатором служит хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  в количестве 0,7—0,8% (в пересчете на 100%-ную хлорную кислоту) от массы сухой целлюлозы. В процессе ацелирования производится циркуляция смеси через теплообменник для охлаждения с таким расчетом, чтобы температура в конце ацелирования была не выше 38°C. Через 2—3 ч от начала ацелирования вводится еще часть бензола. Процесс ацелирования заканчивается при достижении требуемой вязкости через 4—6 ч.

Нейтрализация катализатора осуществляется путем введения в ацетилятор 10%-ного раствора уксуснокалиевой соли ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ ) в уксусной кислоте. Для стабилизации АЦ вводят также бензол. Во время нейтрализации число оборотов барабана ацетилятора повышается с 14—18 до 40 об/мин. Продолжительность процесса 1—2 ч. Показателем окончания реакции нейтрализации является отсутствие в реакционной массе хлорной кислоты и плотность 900—1000 кг/м<sup>3</sup>. Затем путем ступенчатого центрифугирования (вначале 220 об/мин, а затем в течение 3—5 мин при 375—400 об/мин) отделяется кислотная смесь, которая передается на разгонку на составные части.

Промывку бензолом отжатой АЦ производят четыре раза: первые два раза промывают бензолом, содержащим 6—8% уксусной кислоты, третий — 4—5% и четвертый раз — 3% уксусной кислоты. После каждой промывки бензол отделяют путем центрифугирования. Отгонку бензола, оставшегося на волокнах, проводят острым паром под давлением около 0,18 МПа. Для этого в барабан ацетилятора, вращающийся со скоростью 14—18 об/мин, подают воду и острый пар. При 68—70°C начинается отгонка бензола и при 100—104°C заканчивается. Затем осуществляют отделение воды ступенчатым центрифугированием.

Предварительную промывку водой производят для удаления уксусной кислоты при 20—30°C и при небольшой скорости вращения; затем следует отжим центрифугированием. Промывку ведут два раза.

Частичный гидролиз (омыление) триацетата ведут с помощью азотной кислоты. Для этого в ацетилятор, в котором находится АЦ, отжатая от промывной воды, при малой скорости вращения бара-

бана заливают  $\text{HNO}_3$  11,0—11,5%-ной концентрации при температуре 30—36°C. За счет воды, пропитавшей волокна АЦ, концентрация азотной кислоты снижается до 10%. Гидролиз в зависимости от концентрации и температуры длится 4—6 ч. Частично омыленный триацетат отжимают от кислоты центрифугированием, а затем 4—5 раз промывают водой для удаления остатков кислоты. Это осуществляют в целях удаления остатка и образовавшейся в результате омыления уксусной кислоты. Две последние промывки ведутся водой с  $\text{pH}=7-7,5$  (подщелочная). Контролем качества промывки служит содержание кислоты в отжатой воде не более 0,0015%. После промывок и отжима частично омыленный триацетат содержит 40—50% влаги. Сушку осуществляют в ленточной сушилке воздухом с температурой 110—120°C. Скорость движения ленты составляет до 0,5 м/мин при толщине слоя АЦ на ленте 2—6 см.

Свойства АЦ зависят, главным образом, от содержания в ней связанной уксусной кислоты. Гомогенным методом получают несколько сортов АЦ, используемых для производства искусственного шелка, киноплёнки и пластических масс. Для производства пластических масс АЦ характеризуется следующими показателями:

Содержание связанной уксусной кислоты, %	52—53,5
Свободная кислотность, не выше, %	0,015
Зольность, не более, %	0,1
Растворимость в смеси ацетона со спиртом (85:15), не менее, %	99
Вязкость 2%-ного раствора, Па·с	0,02—0,07
Термостабильность, не ниже, °С	203

Гетерогенным методом получают два сорта: первичный триацетат (62%) и частично гидролизованый (60%), которые имеют термостабильность не ниже 220°C.

По ряду физико-механических свойств триацетат превосходит диацетат: он имеет лучшие электроизоляционные свойства, более высокую водостойкость и меньшую гигроскопичность, но обладает плохой растворимостью и малой пластичностью. Все виды ацетилцеллюлозы имеют преимущества перед нитроцеллюлозой в отношении трудной воспламеняемости, малой горючести и лучшей светостойкости.

Ацетилцеллюлозу применяют в промышленности строительных материалов для производства ацетилцеллюлозных формовочных материалов (этролов), из которых экструзионным, литьевым, пресовым и другими способами можно изготавливать различную арматуру.

**Ацетобутират** целлюлозы получают аналогично получению ацетилцеллюлозы в гомогенной среде, но вместо уксусного ангидрида применяют смесь двух ангидридов: масляного и уксусного. В качестве растворителя используют метилхлорид. Свойства продукта зависят от степени замещения и от соотношения между ацетильными и бутиральными группами в сложном эфире. Ацетобутираты целлюлозы имеют следующую общую формулу:



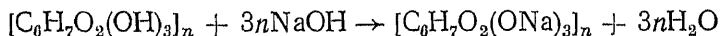
Степень замещения характеризуется процентным содержанием обеих кислот в эфире.

Ацетобутират целлюлозы выпускают главным образом двух марок: одну с малым (20—25%) содержанием масляной кислоты (при 42—37% уксусной кислоты) для пленок и лаков, другую — с большим содержанием (40—50%) масляной кислоты (24—16% уксусной кислоты) для изготовления формовочных материалов — этролов.

Ацетобутират целлюлозы по ряду свойств превосходит АЦ: он обладает большей пластичностью и водостойкостью, меньшей гигроскопичностью, лучшими электроизоляционными свойствами, более светостоек.

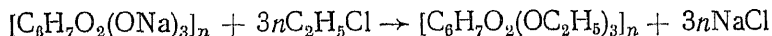
### 3. Получение простых эфиров целлюлозы

Наличие в молекуле целлюлозы гидроксильных групп дает возможность получать при взаимодействии со спиртами простые эфиры целлюлозы. Однако получить простой эфир путем прямого взаимодействия целлюлозы и спирта не удается, поэтому сначала получают щелочное производное целлюлозы (алкалицеллюлозу) по схеме

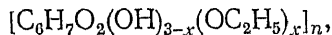


Этот процесс называют мерсеризацией целлюлозы. Затем осуществляют взаимодействие алкалицеллюлозы с галондопроизводными соответствующего спирта. В зависимости от вида применяемого галондопроизводного спирта можно получить различные виды простых эфиров целлюлозы: этил-, метил- и бензилцеллюлозу.

Этилцеллюлозу (ЭЦ) получают воздействием хлористого этила на алкалицеллюлозу



В результате реакции этилирования может образовываться ЭЦ разной степени замещения, поэтому общая формула ЭЦ имеет вид



где  $x$  — степень замещения (от 1 до 3).

Промышленность производит ЭЦ со степенью замещения 2,3—2,4. Группа  $OC_2H_5$ , замещающая в целлюлозе гидроксил  $OH$ , называется этоксилом. Обычно степень этилирования характеризуется содержанием в ЭЦ этоксильных групп — так называемым этоксильным числом Э. Для однозамещенной ЭЦ число Э=23,68%, для двухзамещенной Э=41,28%, а для трехзамещенной Э=54,87%.

Технология производства ЭЦ состоит из следующих операций: подготовки сырья; мерсеризации целлюлозы; эфиризации алкалицеллюлозы; высаживания ЭЦ; промывки, кислотки; отжима промывной ЭЦ; сушки и смешения партий; просева высушенной ЭЦ; регенерации растворителей.

Сырьем для получения ЭЦ является древесцеллюлоза. Подготовка сырья заключается в разрыхлении целлюлозы, приготовлении 50%-ного раствора NaOH и этилирующей смеси (рис. 103). Этилирующая смесь состоит из 50—60% хлорэтила и 50% бензола. Мерсеризация целлюлозы заключается в обработке целлюлозы 50%-ным раствором NaOH и измельчении алкалицеллюлозы. Продолжительность мерсеризации 3—3,5 ч. На 1 ч. целлюлозы дается 3 ч. 50%-ного раствора NaOH. При получении ЭЦ типа 150 температура мерсеризации поддерживается 24—30°C; для типа 50 — 37—40°C.

Эфиризация проводится путем добавления хлорэтила, твердого едкого натра и бензола при 80°C в реакторе, представляющем собой автоклав с якорной мешалкой, с последующим повышением температуры в реакторе до 130°C. Продолжительность процесса эфиризации 10—12 ч. Затем автоклав охлаждается и давление снижается до 0,4 МПа. Реакционная масса (варочный лак) выгружается в высадитель, предварительно сбросив давление.

Высаживание ЭЦ из варочного лака производится в высадителе чистой водой. Модуль ванны 20 : 1 (к массе сухой ЭЦ). Высадитель представляет собой цилиндрический аппарат емкостью 8000 л с паровой рубашкой и мешалкой.

Температуру в высадителе постепенно поднимают до 84—100°C. Высаживание длится около 1 ч. Одновременно происходит отгонка летучих веществ: бензола, хлористого этила, эфира, спирта, которые охлаждаются и направляются на регенерацию. Из высадителя ЭЦ вместе с соевым раствором передается в нутч-фильтр.

Промывка ЭЦ производится на нутч-фильтре при модуле ванны 10 : 1—12 : 1 (к массе сухой ЭЦ) водой. Промывка ведется при 85—95°C и перемешивании до тех пор, пока содержание в фильтрате NaOH не достигнет 0,035%, а NaCl — 0,07%, что определяется анализом. Кисловка предусматривается при получении малозольной ЭЦ, для чего ее обрабатывают 0,5%-ным раствором соляной кислоты в течение 2 ч при 60—65°C в кислоточном чане с последующей промывкой водой. Отжим влажной ЭЦ производится в центрифугах поршневого действия с горизонтальным барабаном. Сушка и смешение отдельных партий производится в гребковых вакуум-сушилках при температуре около 105°C и разрежении 52—88 кПа до содержания влаги в ЭЦ не более 3%.

Просев ЭЦ осуществляют в аппарате, в котором под действием центробежной силы материал отбрасывается к стойкам, на которых уложены сетки с ячейками не более 3×3 мм; через них просеивают зерна ЭЦ.

Разделение отгонов летучих ведут в целях использования отходов, в первую очередь растворителей. Грубое разделение производится в флорентийском сосуде, куда смесь жидкостей поступает из холодильников, а затем разделяется на отдельные компоненты.

Марки ЭЦ отличаются, главным образом, степенью этилирования и вязкостью. В зависимости от степени замещения ЭЦ выпускается трех марок: К — со степенью замещения 45,3—46,8%; Н —

46,81—48%; НИ — более 48%. Каждая марка выпускается трех типов: тип 50 — с вязкостью 0,4—0,8 Па·с, тип 100 — 0,81—1,2 Па·с, тип 150 — 1,21—1,80 Па·с. Растворимость всех марок должна быть не менее 98%, а зольность — не более 0,7%.

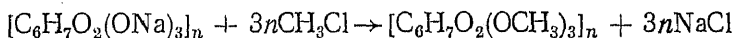
ЭЦ обладает бóльшей химической стойкостью, чем сложные эфиры целлюлозы, хорошей морозостойкостью, светостойкостью и адгезией, высокими электроизоляционными свойствами, хорошей пластичностью, меньшей горючестью и т. д. Ее применяют для изготовления антикоррозийных защитных покрытий и оболочек, для изготовления этролов, а также в производстве лаков, покрытий и уплотнений.

**Метилцеллюлоза (МЦ)** — простой эфир целлюлозы, получающийся при замещении гидроксильных целлюлозы радикалом метилового спирта — метоксилом  $\text{OCH}_3$



где  $x=1, 2, 3$ .

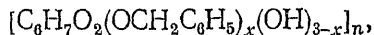
Процесс получения МЦ аналогичен процессу получения ЭЦ, но в качестве эфиризирующего агента вместо хлористого этила применяют хлористый метил  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Реакция протекает по схеме



Выпускают два типа МЦ, различающиеся по степени замещения: водорастворимая МЦ с метоксильным числом  $M=22\div 26\%$  (степень замещения 1,27—1,54); щелочнорстворимая МЦ с  $M=3\div 4\%$  (степень замещения 0,158—0,212).

Метилцеллюлозу применяют в качестве клеящего и аппретирующего вещества, заменяя крахмал, декстрин, гуммиарабик и т. д.

**Бензилцеллюлоза (БЦ)** — простой эфир целлюлозы, получаемый в результате замещения гидроксильных целлюлозы радикалами бензилового спирта  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  — бензоксилом  $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ :



где  $x=1, 2, 3$ .

Получение бензилцеллюлозы, по существу, аналогично получению ЭЦ. В качестве эфиризирующего агента применяют хлористый бензил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Но наряду с основной реакцией бензилирования протекают и побочные реакции, при которых образуется бензиловый спирт  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  и дибензиловый эфир  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Образовавшаяся БЦ растворяется в реакционной массе (смеси хлорбензила, бензилового спирта и дибензилового эфира), образуя густое тесто. Введением эмульгаторов (олеиновой кислоты или олеинового мы-

ла) производится диспергация теста, после чего БЦ подвергают отмывке спиртом, горячей и холодной водой.

Бензилцеллюлоза отличается исключительной химической стойкостью, водостойкостью и пластичностью, обладает высокой адгезией, а также высокими диэлектрическими свойствами. Но физико-механические свойства ее сравнительно невелики. Она имеет малую теплостойкость и морозостойкость.

Применяют БЦ, главным образом, для изготовления защитных покрытий и лаков.

## ЛИТЕРАТУРА

- Андреанов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., 1973.
- Багадасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд., М., 1966.
- Бёниг Г. В. Ненасыщенные полиэфирсы: Пер. с англ. М., 1968.
- Берлин А. А., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М., 1973.
- Бытенский В. Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы. М.—Л., 1974.
- Воробьев В. А. Технология строительных материалов и изделий на основе пластмасс. М., 1974.
- Воробьев В. А., Андреанов Р. А., Ушков В. А. Горючесть полимерных строительных материалов. М., 1978.
- Виршица Э., Бжезинский Я. Аминопласты: Пер. с польск. М., 1973.
- Дебский В. Полиметилметакрилат. М., 1972.
- Домброу Б. А. Полиуретаны. М., 1961.
- Ениколопан С. Н., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., 1968.
- Иванюков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен. М., 1974.
- Корцак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., 1968.
- Корцак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., 1972.
- Краткая химическая энциклопедия, т. 1—5. М., 1961—1967.
- Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзуллина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. 2-е изд., М., 1976.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. М., 1973.
- Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. 3-е изд., М., 1971.
- Мулин Ю. А., Ярцев И. К. Пентапласт. М., 1975.
- Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., 1966.
- Оборудование для производства и переработки пластических масс / Козулин Н. А. и др. Л., 1967.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ., М., 1974.
- Полиэфиракрилаты / Берлин А. А. и др. М., 1967.
- Полистирол / Малкин А. Я. и др. М., 1975.
- Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Зильбермана Е. Н. М., 1968.
- Саундерс Д. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов: Пер. М., 1968.
- Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., 1966.
- Справочник по пластическим массам. 2-е изд., т. 1 и 2. М., 1975.
- Справочник химика, т. II и VI. Л.—М., 1964, 1967.
- Справочник по химии полимеров. Киев, 1971.
- Стрепихеева А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. 2-е изд., М., 1967.
- Технология пластических масс / Под ред. Корцака В. В. М., 1976.
- Хрулев М. В. Поливинилхлорид. М., 1964.
- Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. т. I и II. М.—Л., 1965—1966.
- Шифрина В. С., Самосатский Н. Н. Полиэтилен. Л., 1961.
- Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М., 1967.
- Шур А. И. Высокомолекулярные соединения. М., 1971.
- Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / Елисева В. И. и др. М., 1976.
- Энциклопедия полимеров. т. 1, 2 и 3. М., 1972—1977.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
1. Общие сведения . . . . .	4
2. Сырьевая база для производства полимеров . . . . .	8
3. Классификация полимеров . . . . .	12
<i>Раздел I. Технология полимеров, получаемых цепной полимеризацией . . . . .</i>	<i>15</i>
<i>Глава I. Общие закономерности реакции цепной полимеризации . . . . .</i>	<i>15</i>
1. Радикальная полимеризация . . . . .	16
2. Ионная полимеризация . . . . .	22
3. Строение полимеризационных полимеров . . . . .	25
4. Способы осуществления реакции полимеризации . . . . .	27
<i>Глава II. Полиэтилен . . . . .</i>	<i>29</i>
1. Сырье . . . . .	30
2. Получение полиэтилена при высоком давлении . . . . .	32
3. Получение полиэтилена при низком давлении . . . . .	40
4. Свойства и применение полиэтилена . . . . .	46
<i>Глава III. Полипропилен . . . . .</i>	<i>50</i>
1. Сырье и получение полипропилена . . . . .	50
2. Свойства и применение полипропилена . . . . .	52
<i>Глава IV. Полиизобутилен . . . . .</i>	<i>57</i>
1. Сырье и получение полиизобутилена . . . . .	57
2. Свойства и применение полиизобутилена . . . . .	64
<i>Глава V. Поливинилхлорид . . . . .</i>	<i>65</i>
1. Сырье и получение поливинилхлорида . . . . .	65
2. Свойства и применение поливинилхлорида . . . . .	82
<i>Глава VI. Поливинилиденхлорид . . . . .</i>	<i>88</i>
1. Сырье и получение поливинилиденхлорида . . . . .	88
2. Свойства и применение поливинилиденхлорида . . . . .	89
<i>Глава VII. Политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен . . . . .</i>	<i>91</i>
1. Политетрафторэтилен . . . . .	91
2. Политрифторхлорэтилен . . . . .	93
<i>Глава VIII. Полистирол . . . . .</i>	<i>94</i>
1. Сырье и получение полистирола . . . . .	95
2. Свойства и применение полистирола . . . . .	108
3. Модифицированный полистирол . . . . .	112
<i>Глава IX. Полимеры винилового спирта и его производных . . . . .</i>	<i>116</i>
1. Поливинилацетат . . . . .	116
2. Поливиниловый спирт . . . . .	122
3. Поливинилацетаты . . . . .	125

<i>Глава X.</i> Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот . . .	127
1. Сырье и получение производных акриловой и метакриловой кислот	127
2. Свойства и применение производных акриловой и метакриловой кислот	131
3. Полиакрилонитрил . . . . .	134
<i>Глава XI.</i> Кумароно-инденовые полимеры . . . . .	136
1. Сырье и получение кумароно-инденовых полимеров . . . . .	136
2. Свойства и применение кумароно-инденовых полимеров . . . . .	140
<i>Раздел II.</i> Технология полимеров, получаемых поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией . . . . .	142
<i>Глава XII.</i> Общие закономерности реакции поликонденсации и ступенчатой полимеризации . . . . .	142
1. Поликонденсация . . . . .	142
2. Ступенчатая полимеризация . . . . .	151
<i>Глава XIII.</i> Феноло-альдегидные полимеры . . . . .	154
1. Сырье . . . . .	154
2. Закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами . . . . .	161
3. Получение феноло-альдегидных олигомеров . . . . .	165
4. Свойства и применение феноло-альдегидных полимеров . . . . .	183
<i>Глава XIV.</i> Амино-формальдегидные полимеры . . . . .	187
1. Сырье . . . . .	188
2. Закономерности поликонденсации амино-формальдегидных полимеров . . . . .	189
3. Получение амино-формальдегидных олигомеров . . . . .	196
4. Свойства и применение амино-формальдегидных полимеров . . . . .	204
<i>Глава XV.</i> Кремнийорганические полимеры . . . . .	209
1. Особенности химии кремния . . . . .	209
2. Сырье . . . . .	211
3. Закономерности поликонденсации кремнийорганических полимеров . . . . .	213
4. Получение кремнийорганических полимеров . . . . .	214
5. Свойства и применение кремнийорганических полимеров . . . . .	216
<i>Глава XVI.</i> Полиуретаны и полимочевины . . . . .	218
1. Полиуретаны . . . . .	219
2. Полимочевины . . . . .	226
<i>Глава XVIII.</i> Эпоксидные полимеры . . . . .	228
1. Сырье . . . . .	228
2. Закономерности поликонденсации эпоксидных полимеров . . . . .	229
3. Получение диановых эпоксидных олигомеров . . . . .	231
4. Получение других видов эпоксидных олигомеров . . . . .	235
5. Модифицированные эпоксидные олигомеры . . . . .	236
6. Свойства, способы отверждения и применение эпоксидных полимеров . . . . .	236
<i>Глава XVIII.</i> Простые и сложные полиэфирные полимеры . . . . .	241
1. Простые полиэфиры . . . . .	243
2. Линейные полиэфиры . . . . .	249
3. Поликарбонаты . . . . .	252
4. Алкидные полимеры . . . . .	256
5. Ненасыщенные полиэфиры . . . . .	261

<i>Глава XIX. Полиамиды</i>	268
1. Сырье	269
2. Получение поликапролактама	272
3. Получение полигексаметилендиамида	276
4. Свойства и применение полиамидов	278
<i>Глава XX. Фурановые полимеры</i>	279
1. Получение фурфурола-ацетонового мономера	280
2. Получение фуриловых олигомеров	282
3. Свойства и применение фурановых полимеров	283
<i>Раздел III. Модифицированные природные полимеры</i>	286
<i>Глава XXI. Эфиры целлюлозы</i>	286
1. Целлюлоза	286
2. Получение сложных и смешанных эфиров целлюлозы	288
3. Получение простых эфиров целлюлозы	296
Литература	300

*Василий Александрович Воробьев*  
*Рудольф Алексеевич Андрианов*

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Зав. редакцией В. Г. Акатова  
Редактор Н. Н. Попова  
Мл. редактор Г. К. Ионова  
Художественный редактор Т. А. Дурасова  
Технический редактор Э. М. Чижевский  
Корректор Р. К. Косинова

ИБ № 2129

Изд. № СТР-351. Сдано в набор 04.12.79. Подп. в печать 22.04.80.  
Т-08444. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 19 усл. печ. л. 20,76 уч.-изд. л.  
Тираж 10 000 экз. Зак. № 840. Цена 1 руб.

Издательство «Высшая школа»,  
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.